PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 21. 1. November 1911. 12. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 22 am 28. Oktober 1911.

INHALT:

Originalmitteilungen:

St. Rybár, Über die Zerlegung der Spektrallinien von Lanthan und Kobalt im magnetischen Felde. S. 889.

R. D. Kleeman, Über die Natur und die Geschwindigkeit eines Ions in einem Gase. S. 900.

K. Fredenhagen, Über die Beeinflussung der Absorption des Natriumdampfes durch neutrale Gase. S. 909.

R. Gans, Das magnetische Verhalten im Magnetfeld hergestellter elektrolytischer Eisenschichten. S. 911.

W. W. Coblentz, Die Farbe des von Feuerfliegen und Leuchtkäfern (Lampyridae) ausgesandten Lichtes. S. 917.

E. Altenkirch, Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung. S. 920.

L. W. Austin, Vorläufige Mitteilung über den Widerstand von Antennen für drahtlose Telegraphie. S. 924.

F. Bidlingmaier, Zur säkularen Variation des Erdmagnetismus. S. 926.

Besprechungen:

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik IV 1. S. 927.

Personalien. S. 928.

Gesuche. S. 928.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Zerlegung der Spektrallinien von Lanthan und Kobalt im magnetischen Felde[1]).

Von Stephan Rybár.

Von der Erfahrungstatsache geleitet, daß die Spaltungen der Spektrallinien chemisch verwandter Elemente im magnetischen Felde auch ähnlichen Charakter zeigen, habe ich auf Anregung des Herrn Prof. W. Voigt eine Untersuchung des Lanthans vorgenommen.

Dieses Element gehört zu den seltenen Erden der dritten Klasse des periodischen Systems, und so war es sehr wahrscheinlich, daß diejenigen Zerlegungstypen, die für Yttrium als charakteristisch gefunden wurden, auch bei Zerlegung der Lanthanlinien festgestellt, und so die chemische Verwandtschaft der zwei Elemente auch auf Grund der ähnlichen Spaltungen nachgewiesen werden konnte.

Es ist mir gelungen, einige — wenn auch nicht zahlreiche — diese Voraussetzung bestätigende Tatsachen festzustellen, die nicht bloß bezüglich des Zerlegungstypus, sondern auch hinsichtlich der Intensitätsverteilung und der Frequenzen mit einigen Yttriumlinien identisch sind.

Außer der vollständigen Untersuchung der Lanthanlinien habe ich auch eine Untersuchung des Kobalts vorgenommen. Bei diesem Elemente beschränkte ich mich aber auf die Untersuchung der Hauptlinien.

Hier erlaube ich mir gleichzeitig, dem Herrn Geheimrat Prof. Dr. W. Voigt für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die liebenswürdige Unterstützung und die vielen wertvollen Ratschläge, mit welchen er die Fortschritte meiner Untersuchung gefördert hat, meinen Dank auszusprechen.

1) Auszug aus der Budapester Inaugural-Dissertation.

Versuchsmethoden und Erklärung der Tabellen.

Für meine Untersuchung benutzte ich die große Aufstellung eines Rowlandschen Konkavgitters im Göttinger Physikalischen Institute[1]).

Bei den Beobachtungen über Lanthan sprang der Funke zwischen zwei Gaskohlenstäbchen über. Die Kohlenplatten von 4 mm Breite und 1 mm Dicke waren an der Stelle des Funkenüberganges ungefähr auf 20 mm Länge ganz dünn abgeschliffen, so daß dort die Dicke der Stäbchen nur einige Zehntel Millimeter ausmachte. Die Stäbchen wurden, nachdem sie längere Zeit in eine Salzlösung des betreffenden Elementes eingetaucht waren, quer zueinander dicht vor den Polschuhen eines großen Elektromagneten angebracht. So war es möglich, die Entfernung der Polschuhe bis auf 2 mm zu verkleinern und dadurch die Feldstärke zu vergrößern. Das war notwendig, um die in den komplizierten Zerlegungen befindlichen Komponenten trennen zu können. Beim Kobalt habe ich zur Herstellung des Funkens Metallstäbchen benutzt.

Die Feldbestimmung geschah vermittels der *Zn*-Linie $\lambda = 4680{,}43$ A.-E. Die Zerspaltungen sind bei verschiedenen Feldstärken (25000 bis 28800 Gauß) aufgenommen. Die Resultate sind aber alle auf die von Runge benutzte Feldstärke, also nach der Messung Gmelins[2]), auf 23010 Gauß reduziert.

1) Diese Zeitschr. **6**, 891, 1905.

2) P. Gmelin, Ann. d. Phys. (4) **28**, 1079, 1909.

Die Expositionsdauer variierte von 20 Minuten bis zu 6 Stunden (beim Kobalt).

Die elektrischen parallelen (p-) und die senkrechten (s-) Schwingungen wurden, wie gebräuchlich, mit einem Kalkspathomboeder, welches zwischen Funke und Linse eingeschaltet war, getrennt. Die Ausmessung der Zerlegungen geschah mit einem Zeißschen Komparator, mit welchem die schärfsten Linien bis auf $+0{,}001$ mm meßbar waren. Auch bei den schlechteren Linien wichen die verschiedenen Messungen nur selten um mehr als $+0{,}005$ mm vom Mittelwerte ab.

Für die Identifizierung der Linien benutzte ich die Wellenlängentabellen von Exner und Haschek für Funkenspektra, und beim Lanthan außerdem die Tabelle der Lanthanlinien von E. Wolff[1]). Die der letzten Tabelle entnommenen Werte sind im folgenden dadurch zu erkennen, daß sie bis auf drei Dezimalen bestimmt sind.

Die für die Lichtstärke der Komponenten gegebenen Zahlen haben fast nur für das relative Intensitätsverhältnis der zu einer Linie gehörenden parallelen Komponenten Bedeutung.

Die Abstände der Komponenten wurden bei komplizierten Linien von dem Schwerpunkt des Systems gerechnet. Die in [ ] gesetzten Werte bedeuten nicht zuverlässige Daten.

Ich habe in den Tabellen folgende Abkürzungen benutzt: λ Wellenlänge in Å.-E.; $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$ die Änderung der Schwingungszahl pro cm; s die auf den Kraftlinien senkrechte, p die mit den Kraftlinien parallele elektrische Schwingung; i die Intensität; br breit; d diffus; u unscharf. Die zu d und u hinzugefügten Indizes a, i, v, r bedeuten, daß die Linie diffus bezw. unscharf ist auf der äußeren, inneren, violetten oder roten Seite.

Die Kolumne A enthält den zu der betreffenden Linie gehörenden aliquoten Teil des normalen Abstandes a, außerdem auch die Faktoren, mit welchen man den aliquoten Teil multiplizieren muß, um die Abstände der Komponenten zu bekommen.

Für den normalen Abstand wurde

$$a = 1{,}081$$

gewählt, der zu dem nach Gmelin[2]) gegebenen Wert

$$\frac{e}{m} = 1{,}771 \times 10^7 \text{ cm}^{\frac{1}{2}} g^{-\frac{1}{2}}$$

gehört.

Bei den Quadrupletts sind die Abstände der Komponenten, um Raum zu sparen, nur mit zwei Werten gegeben. Wo die Komponenten verschiedene Intensitäten haben, bezieht sich der in Kolonne i gegebene erste Wert auf die rote Komponente.

1) Das Lanthanspektrum. Inaug.-Diss., Bonn 1905.
2) P. Gmelin, Ann. d. Phys. (4) **28**, 1079, 1909.

Lanthan.

Ich habe den größten Teil meiner Untersuchungen der Aufklärung der magnetooptischen Eigenschaften des Lanthans gewidmet.

Diese Untersuchungen wurden dadurch besonders interessant, daß im Lanthanspektrum eine ziemlich große Zahl komplizierter Zerlegungen auftrat. Eine Schwierigkeit entstand aus der oft sehr engen Aneinanderlagerung der Komponenten, so daß mitunter die auflösende Kraft des großen Rowlandgitters nicht hinreichte, deutliche Trennungen hervorzurufen — selbst bei Feldstärken von fast 30000 Gauß und bei Auslöschung einer Anzahl Komponenten mittels eines Kalkspats.

Da es aber meine Absicht war, eine möglichst vollständige Untersuchung des Zeemaneffektes der Lanthanlinien zu geben, habe ich auch solche schwierigen Linien der Messung unterzogen, ohne freilich Zahl und Abstand der Komponenten als sichergestellt bezeichnen zu können.

Die folgenden Linien werden durch das magnetische Feld wahrscheinlich in 12 bezw. 10 Komponenten zerlegt:

Tabelle I.

4196,74			4575,08		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
4	$-1{,}53\ s$	$14\times0{,}110\left(\frac{a}{10}\right)$	2	$-2{,}08\ s$	$4\times0{,}52\left(\frac{a}{2}\right)$
8	$-1{,}22\ s$	11	4	$-1{,}57\ s$	3
8	$-0{,}88\ s$	8	6 *br.*	$-1{,}04\ p$	2
15 *br.*	$-0{,}65\ p$	6	4	$-1{,}02\ s$	2
4	$-0{,}55\ s$	5	2	$-0{,}57\ s$	1
1	$[-0{,}43]\ p$	4	1	$-0{,}52\ p$	1
1	$[+0{,}43]\ p$		1	$+0{,}52\ p$	
4	$+0{,}56\ s$		2	$+0{,}53\ s$	
15 *br.*	$+0{,}65\ p$		4	$+1{,}03\ s$	
8	$+0{,}88\ s$		6 *br.*	$+1{,}06\ p$	
8	$+1{,}24\ s$		4	$+1{,}58\ s$	
4	$+1{,}53\ s$		2	$+2{,}07\ s$	

Tabelle II.

3650,31			3715,67		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
3	$-1{,}72\ s$	$11\times0{,}157\left(\frac{a}{7}\right)$	2	$[-1{,}90]\ s$	$20\times0{,}096\left(\frac{a}{11}\right)$
6	$-1{,}28\ s$	8	3	$-1{,}64\ s$	17
10 *br.*	$-0{,}94\ p$	6	3	$-1{,}24\ s$	13
6	$-0{,}78\ s$	5	2	$-0{,}88\ s$	9
3	$-0{,}33\ s$	2	6 *br.*	$-0{,}70\ p$	7
3	$+0{,}31\ s$		6 *br.*	$+0{,}70\ p$	
6	$+0{,}79\ s$		2	$+0{,}88\ s$	
10 *br.*	$+0{,}94\ p$		3	$+1{,}24\ s$	
6	$+1{,}26\ s$		3	$+1{,}62\ s$	
2	$+1{,}74\ s$		2	$[+1{,}93]\ s$	

Die s-Komponenten sind bei Anwendung großer Feldstärken vorzüglich getrennt. Die Abstände je zweier benachbarter Linien sind äquidistant. Hiervon scheinen nur die äußersten s-Komponenten $\lambda = 3715{,}67$ eine Ausnahme zu bilden. Alle s-Komponenten sind fein und scharf, nicht aber die p-Komponenten, und ihre Breite läßt die Vermutung zu, daß in Wirklichkeit jede von ihnen eine doppelte Linie ist. Aber trotz nachhaltiger Bemühungen konnte ich diese Vermutung nicht mit Sicherheit bestätigen.

Außer den vorstehend erwähnten Linien wurden noch andere gefunden, die ähnliche Zerspaltungen zeigen. Aber ihre große Unschärfe verhinderte eine genaue Messung. Nachfolgend stelle ich die beobachteten Werte zusammen:

Tabelle III.

3265,79			4152,97			4231,10		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
2	$-2{,}13\ s$	$24\times<0{,}09\left(\frac{a}{12}\right)$	1	$-1{,}54\ s$	$13\times<0{,}117\left(\frac{a}{9}\right)$	1	$-\ s$	$(10)\times<0{,}177\left(\frac{a}{6}\right)$
4	$-1{,}72\ s$	19	2	$-1{,}12\ s$	10	4	$-1{,}39\ s$	8
4	$-1{,}25\ s$	14	4	$-0{,}82\ p$	7	4	$-1{,}01\ s$	6
2	$-0{,}82\ s$	9	2	$-0{,}72\ s$	6	8	$-0{,}72\ p$	4
8	$-0{,}73\ p$	8	1	$-0{,}34\ s$	3	1	$-\ s$	
8	$+0{,}73\ p$		1	$+0{,}36\ s$		1	$-\ s$	
2	$+0{,}82\ s$		2	$+0{,}68\ s$		8	$+0{,}72\ p$	
4	$+1{,}25\ s$		4	$+0{,}82\ p$		4	$+0{,}96\ s$	
4	$+1{,}72\ s$		2	$+1{,}14\ s$		4	$+1{,}44\ s$	
2	$+2{,}13\ s$		1	$+1{,}54\ s$		1	$+1{,}77\ s$	

4238,57			4250,17		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
8	$-1{,}76\ s$	$10\times<0{,}177\left(\frac{a}{6}\right)$	2	$-1{,}75\ s$	$10\times<0{,}175\left(\frac{a}{6}\right)$
10	$-1{,}43\ s$	8	4	$-1{,}40\ s$	8
10	$-1{,}09\ s$	6	4	$-1{,}05\ s$	6
8	$-0{,}75\ s$	4	2	$-0{,}71\ s$	4
20 *br.*	$-0{,}70\ p$	4	8	$-0{,}71\ p$	4
20 *br.*	$+0{,}70\ p$		8	$+0{,}71\ p$	
8	$+0{,}80\ s$		2	$+0{,}72\ s$	
10	$+1{,}09\ s$		4	$+1{,}07\ s$	
10	$+1{,}41\ s$		4	$+1{,}41\ s$	
8	$+1{,}71\ s$		2	$+1{,}73\ s$	

Innerhalb der großen Fehlergrenze zeigen die Linien $\lambda = 4231{,}10$, $\lambda = 4238{,}57$ und $\lambda = 4250{,}17$ gleiche Zerspaltungen. Leider konnte ich die Linien nicht so exakt messen, wie es notwendig gewesen wäre, um ein ähnliches Verhalten derselben ohne Zweifel aussagen zu können. Das Intensitätsverhältnis der s-Komponenten von $\lambda = 4238{,}57$ stimmt nicht ganz genau mit dem von $\lambda = 4231{,}10$ und $\lambda = 4250{,}17$ überein. Die drei Linien gehören aber sicher nicht zu einer Serie, weil einerseits die Intensität der Linien mit abnehmender Wellenlänge nicht abnimmt, und weil es andererseits nicht wahrscheinlich ist, daß die Glieder einer Serie bei $\lambda = 4200$ so dicht nebeneinander liegen. Die Linie $\lambda = 3265{,}79$, die sehr schlecht meßbar war, zeigt auch mit $\lambda = 3715{,}67$ (Tabelle II) einige Ähnlichkeit.

Ähnliche Aufspaltungen zeigen auch die Linien: $\lambda = 3142{,}99$[1]), $3453{,}32$[1]), $3662{,}24$[2]), $4525{,}45$[2]), $4699{,}0$[1]), $4743{,}255$[2]), die aber einer ausreichenden Trennung widerstanden.

Dieser Typus, der bei den Lanthanlinien in großer Anzahl vorkommt, scheint für dies Element charakteristisch zu sein.

Die folgende Linie wird schon bei Anwendung kleiner Feldstärke deutlich in elf Komponenten zerlegt:

Tabelle IV.

4300,59		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
1	$-2{,}38\ s$	$3\times<0{,}79\left(\frac{8a}{11}\right)$
10	$-1{,}62\ p$	2
2	$-1{,}57\ s$	2
1	$-0{,}79\ p$	1
1	$-0{,}78\ s$	1
2	$+0{,}01\ s$	0
1	$+0{,}79\ s$	
1	$+0{,}79\ p$	
2	$+1{,}59\ s$	
10	$+1{,}63\ p$	
1	$+2{,}35\ s$	

Sie ist eine der am besten meßbaren Linien. Ihre Komponenten gruppieren sich symmetrisch

1) u. 2) Die mit dem Index 1) bezeichneten Linien zeigen einen Effekt, bei dem eine s-Komponente der ursprünglichen Linie am nächsten liegt; wie z. B. $\lambda = 3650{,}31$ (Tabelle II). Die mit dem Index 2) bezeichneten Linien zeigen aber eine Zerspaltung, bei der, ähnlich der Linie $\lambda = 3715{,}67$ (Tabelle II), die p-Komponenten innen liegen oder höchstens mit den s-Schwingungen gleiche Frequenz haben.

um eine s-Komponente, und zwar fällt auf jeder Seite eine der p-Schwingungen mit einer der s-Schwingungen zusammen. Die einzelnen Komponenten letzterer Art sind wieder äquidistant, bis auf die äußere rote Komponente, die ein wenig nach rot verschoben erscheint. Benachbarte p-Schwingungen haben den gleichen Frequenzunterschied wie benachbarte s-Schwingungen. Auffallend ist die große Intensität der äußeren p-Komponenten.

Die Spektrallinie ist ein schönes Beispiel dafür, daß die Abstände der Komponenten von der Mitte kleinzahlige Vielfache eines aliquoten Teiles des normalen Abstandes sind. Das Intervall $0{,}79\left(\frac{8a}{11}\right)$ tritt zehnmal auf.

Bei den komplizierten Zerlegungen der Lanthanlinien ist das häufige Vorkommen von Nonetten auffallend. Man kann sie in zwei Gruppen teilen, deren Linien zwar nicht ein völlig gleiches, aber doch ähnliches Verhalten zeigen. So werden die folgenden Linien in drei p- und sechs s-Komponenten zerlegt:

Tabelle V.

3381,10			3921,71			4077,51		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
$2u_a$	$-1{,}71\ s$	$4\times 0{,}43\left(\frac{2a}{5}\right)$	10	$-1{,}98\ s$		10	$-1{,}29\ s$	$10\times 0{,}13\left(\frac{a}{8}\right)$
5	$-1{,}27\ s$	3	5	$-1{,}29\ s$		6	$-0{,}90\ s$	7
8	$-0{,}89\ s$	2	8	$-0{,}70\ p$		2	$-0{,}54\ s$	4
6	$-0{,}43\ p$	1	3	$-0{,}62\ s$		8	$-0{,}40\ p$	3
8	$0\ p$	0	12	$0\ p$		10	$0\ p$	0
6	$+0{,}43\ p$		3	$+0{,}62\ s$		8	$+0{,}40\ p$	
8	$+0{,}89\ s$		8	$+0{,}70\ p$		2	$+0{,}54\ s$	
5	$+1{,}27\ s$		5	$+1{,}29\ s$		6	$+0{,}91\ s$	
$2u_a$	$+1{,}72\ s$		10	$+1{,}97\ s$		10	$+1{,}28\ s$	

4430,11			4716,594		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
10	$-1{,}46\ s$	$12\times 0{,}121\left(\frac{a}{9}\right)$	5	$-2{,}29\ s$	$13\times 0{,}178\left(\frac{a}{6}\right)$
3	$[-0{,}99]\ s$	8	2	$-1{,}58\ s$	9
1	$-\ s$		1	$[-0{,}92]\ s$	5
8	$-0{,}47\ p$	4	4	$-0{,}70\ p$	4
10	$0\ p$	0	6	$0\ p$	0
8	$+0{,}47\ p$		4	$+0{,}70\ p$	
1	$-\ s$		1	$[+0{,}93]\ s$	
3	$[+0{,}98]\ s$		2	$+1{,}57\ s$	
10	$+1{,}45\ s$		5	$+2{,}30\ s$	

Die letzten drei Nonetts dieser Gruppe erschienen erst nur als Septetts, und erst die Trennung der s- und p-Komponenten und fünfstündige Exposition war imstande, die beiden noch fehlenden schwachen Komponenten hervorzubringen. Die Aufspaltungen waren symmetrisch. Der kleine Unterschied bei der Linie $\lambda = 3921{,}71$, den die Tabelle für die inneren s- und die äußeren p-Komponenten zeigt, ist wirklich vorhanden und beruht nicht etwa auf einem Beobachtungsfehler. Das beweisen die Messungen auf verschiedenen Platten, die von dem mitgeteilten Mittelwert eine maximale Abweichung von $+0{,}015$ zeigen. Aus diesem Grunde sind die Abstände der Komponenten von der ursprünglichen Linie auch nicht durch einen aliquoten Teil des normalen Abstandes ausdrückbar. Die Zerspaltung dieser Linie stimmt mit der Ritzschen Theorie, nicht wohl aber mit der Rungeschen Regel.

Zwischen den letzten drei Linien in Tabelle V gibt es zwar keine Duplikate, doch sind sie bezüglich der Intensitätsverteilung und der Zerspaltung einander ähnlich.

Die innere s-Komponente von $\lambda = 4430{,}11$ ist so schwach, daß es auch bei sehr langer Exposition nicht gelang, sie für eine zuverlässige Messung passend zu bekommen.

Die folgenden Linien haben fünf p- und vier s-Komponenten (s. Tabelle VI).

Die Linien sind beinahe alle sehr schwach, und die Komponenten liegen so dicht nebeneinander, daß für die deutliche Zerspaltung die Anwendung großer Feldstärken notwendig war. Besonders mühevoll war es, die inneren s-Komponenten von den äußeren zu trennen, und infolge dieses Umstandes war eine zuverlässige Messung unmöglich. Die Linie $\lambda = 4436{,}02$ wurde in der ersten Ordnung bei fünfstündiger Exposition aufgenommen. Diese Linie zeigt nur bezüglich der Lage der p- und s-Komponenten mit den anderen Linien Ähnlichkeit, sonst ist sie von ganz anderem Charakter. Bei $\lambda = 4436{,}02$ haben alle Komponenten die gleiche Intensität, und sie sind scharf voneinander getrennt. Die Zerspaltung ist auch mit dem Auge beobachtet merklich dissymmetrisch. Wenn wir diese Dis-

Tabelle VI.

4436,02			3725,24			4076,89		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
1	− 2,65 s	$4\times 0{,}649\left(\frac{3a}{5}\right)$	4	− 1,98 s	$5\times 0{,}40\left(\frac{4a}{11}\right)$	4	− s	$5\times 0{,}359\left(\frac{a}{3}\right)$
1	− 1,93 s	3	2	− 1,59 s	4	2	− s	4
1	− 1,31 p	2	4	− 0,80 p	2	4	− 0,66 p	2
1	− 0,64 p	1	4	− 0,42 p	1	4	− 0,37 p	1
1	− 0,01 p	0	4	0 p	0	4	− 0,02 p	0
1	+ 0,63 p		4	+ 0,42 p		4	+ 0,38 p	
1	+ 1,28 p		4	+ 0,80 p		4	+ 0,67 p	
1	+ 1,98 s		2	+ 1,59 s		2	+ 1,44 s	
1	+ 2,62 s		4	+ 1,98 s		4	+ 1,81 s	

4316,04			4383,62			4713,081		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
2	− 2,55 s	$13\times 0{,}196\left(\frac{2a}{11}\right)$	$4u_i$	− 2,05 s	$9\times 0{,}23\left(\frac{3a}{14}\right)$	2	− 2,46 s	$5\times 0{,}494\left(\frac{5a}{11}\right)$
1	− 2,13 s	11	3	− 1,63 s	7	1	− 1,96 s	4
2	− 1,17 p	6	2	− 0,93 p	4	2	− 0,99 p	2
2	− 0,61 p	3	4	− 0,40 p	2	2	− 0,49 p	1
2	+ 0,01 p	0	4	0 p	0	2	0 p	0
2	+ 0,59 p		4	+ 0,46 p		2	+ 0,52 p	
2	+ 1,20 p		2	+ 0,93 p		2	+ 0,99 p	
1	+ 2,15 s		3	+ 1,63 s		1	+ 1,99 s	
2	+ 2,54 s		$4u_i$	+ 2 05 s		2	+ 2,42 s	

symmetrie bei der Bestimmung des aliquoten Teiles des normalen Abstandes nicht in Betracht ziehen, so kann man die Abstände der Komponenten am besten durch $\frac{3a}{5}$ ausdrücken. In diesem Falle weichen die Frequenzen der einzelnen Komponenten von der benachbarten um den gleichen Wert ab.

Die rote s-Komponente von $\lambda = 4076{,}89$ ist nicht meßbar. Bei kleiner Feldstärke sind nämlich die Komponenten nicht getrennt, bei großen aber findet Überlagerung durch die Lanthanlinie $\lambda = 4067{,}52$ statt. Die Verschiebung der mittleren p-Komponente liegt innerhalb der Fehlergrenzen, weil die Linie nicht zu den am besten meßbaren gehört. Zwischen den Linien sind keine Duplikate; die Zeeman-Effekte von $\lambda = 3725{,}24$, 4076,89 und 4713,081 sind aber einander ähnlich. Unter den Grundintervallen kommt $\frac{a}{11}$ häufig vor, was für Lanthan charakterisch zu sein scheint. Bei den meisten Linien dieser Tabelle tritt das betreffende Intervall sechsmal auf.

Die folgenden Linien werden durch das Feld vielleicht ähnlich den eben erwähnten zerspalten:

Tabelle VII.

3713.71			4647,64			4669,10		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
$3d$	− 2,22 s	$13\times 0{,}171\left(\frac{a}{6}\right)$	1	− 2,35 s	$5\times 0{,}47\left(\frac{6a}{14}\right)$	3	− 1,99 s	$5\times 0{,}41\left(\frac{3a}{8}\right)$
2	− 1,86 s	11	1	− 1,89 s	4	2	− 1,63 s	4
2	− 0,71 p	4	2	− 0,93 p	2	2	− 0,78 p	2
3	− 0,35 p	2	2	− 0,48 p	1	3	− 0,43 p	1
3	0 p	0	2	0 p	0	3	0 p	0
3	+ 0,35 p		2	+ 0,48 p		3	+ 0,43 p	
2	+ 0,71 p		2	+ 0,93 p		2	+ 0,78 p	
2	+ 1,86 s		1	+ 1,89 s		2	+ 1,63 s	
$3d$	+ 2,22 s		1	+ 2,35 s		3	+ 2,04 s	

Die Unsicherheit ist sehr groß, so daß man den mitgeteilten Zahlen keinen großen Wert beimessen kann. Die Daten wurden mitgeteilt, um den Zerlegungscharakter dieser Linien, soweit es nur möglich war, klarzulegen. Mit diesen Linien haben die Lanthanlinien $\lambda = 3665{,}5$, 4079,37 und 4335,15 einige Ähnlichkeit, doch konnte ich sie nicht zerspalten.

Die folgenden Linien, die vielleicht in acht Komponenten zerlegt werden, sind ebenso schlecht meßbar:

Tabelle VIII.

3936,40			4433,15		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
$3d$	−1,66 s	$5\times0{,}33\left(\frac{3a}{10}\right)$	1	— s	
	?		2	— s	
2	— p	(2) ?	2	−0,56 p	$3\times0{,}19\left(\frac{a}{6}\right)$
2	— p	(1) ?	2	−0,19 p	1
2	— p		2	+0,19 p	
2	— p		2	+0,56 p	
1	+1,31 s	4	1	— s	
$3d$	+1,66 s		1	— s	

Die innere rote s-Komponente konnte man bei $\lambda = 3936{,}40$ nicht finden; die Intensität der Linie $\lambda = 4433{,}15$ ist dissymmetrisch.

Die folgenden Linien haben je sieben Komponenten:

Tabelle IX.

3104,76			3193,09		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
2	−1,61 s	$3\times0{,}54\left(\frac{a}{2}\right)$	3 $br.$	−2,72 s	$5\times0{,}54\left(\frac{a}{2}\right)$
1	— s	(2) ?	2	[−1,54] ?	3
3	−0,54 p	1	2	−1,13 p	2
3	0 p	0	3	0 p	0
3	+0,54 p		2	+1,13 p	
1	— s		2	[+1,54] ?	
2	+1,61 s		3 $br.$	+2,70 s	

3249,49			4275,80		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
1	−1,10 s	$2\times0{,}54\left(\frac{a}{2}\right)$	3	−1,63 s	$4\times0{,}404\left(\frac{3a}{8}\right)$
3	−0,53 p	1	2	−1,22 s	3
10 d_a	−0,51 s	1	3	−0,39 p	1
3	0 p	0	3	0 p	0
10 d_a	+0,51 s		3	+0,39 p	
3	+0,53 p		2	+1,22 s	
1	+1,10 s		3	+1,63 s	

4474,716			4727,5		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
1 d	[−2,02] s	$5\times0{,}402\left(\frac{3a}{8}\right)$	4	−2,04 s	$5\times0{,}41\left(\frac{3a}{8}\right)$
1	[−1,20] s	3	2	[−1,75] s	4
1	−0,86 p	2	4	−0,41 p	1
1	+0,02 p	0	4	−0,01 p	0
1	+0,81 p		4	+0,42 p	
1	[+1,22] s		2	[+1,70] s	
1 d	[+1,98] s		4	+2,06 s	

4946,60			4986,989		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
2	−1,96 s	$3\times0{,}65\left(\frac{3a}{5}\right)$	2 d_i	−1,52 s	$3\times0{,}508\left(\frac{6a}{13}\right)$
1	−1,27 s	2	1	−1,04 s	2
2	−0,68 p	1	2 d	−0,51 p	1
2	0 p	0	2 d	0 p	0
2	+0,68 p		2 d	+0,49 p	
1	+1,27 s		1	+1,03 s	
2	+1,96 s		2 d_i	+1,52 s	

Die Linien $\lambda = 4275{,}8$, 4946,6, 4986,989 sind schöne Septetts, welche nicht bloß bezüglich der Intensitätsverteilung, sondern auch hinsichtlich des ganzen Aussehens und Charakters mit den Zeeman-Effekten der in der Tabelle V befindlichen Linien identisch zu sein scheinen. Wie oben erwähnt, wurde bei den letzteren Linien durch Auslöschung einzelner Schwingungen mittels Kalzits die dritte Komponente aus einer p- und einer s-Schwingung zusammengesetzt gefunden. Meine Versuche, die Erscheinung auch hier festzustellen, waren freilich ergebnislos; indessen — wegen der großen Schwäche der fraglichen Komponenten bei den Nonetts — halte ich es nicht für ausgeschlossen, daß sie auch bei diesen Septetts vorhanden sind, und daß sie nur erst bei sehr langer Exposition sichtbar werden. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, daß die Septetts durchweg nicht im empfindlichsten Bereiche der photographischen Platten liegen. Die Linien $\lambda = 4946{,}60$ und $\lambda = 3921{,}71$ (Tabelle V) würden dann Duplikate sein. Doch gehören sie kaum zu einer Serie, weil die Linie kleinerer Wellenlänge die größere Intensität hat. Die Abweichung der Frequenzen ist bei den Linien $\lambda = 4986{,}989$ und $\lambda = 4430{,}11$ (Tabelle V) ein wenig größer, doch besteht zwischen ihnen eine große Ähnlichkeit. Zu $\lambda = 4275{,}80$ aber konnte ich zwischen den Nonetts kein Gegenstück auffinden.

Durch das Feld werden die folgenden Linien je in sechs Komponenten zerlegt:

Tabelle X.

3303,26			3513,06		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
3	−1,66 s	$3\times0{,}55\left(\frac{a}{2}\right)$	1	−1,16 s	$2\times0{,}59\left(\frac{6a}{11}\right)$
4	−1,08 p	2	4	−0,61 p	1
3	−0,56 s	1	1	−0,58 s	1
3	+0,56 s		1	+0,58 s	
4	+1,08 p		4	+0,61 p	
3	+1,66 s		1	+1,16 s	

3916,21			4152,17		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
5	−0,97 s	$9\times0{,}105\left(\frac{a}{10}\right)$	4	−0,83 s	$8\times0{,}105\left(\frac{a}{10}\right)$
5	−0,52 s	5	4	−0,53 s	5
10	−0,41 p	4	8	−0,31 p	3
10	+0,41 p		8	+0,31 p	
6	+0,52 s		4	+0,52 s	
5	+0,96 s		4	+0,84 s	

4605,99			4804,218		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
2	−1,62 s	$12\times0{,}134\left(\frac{a}{8}\right)$	3	−1,58 s	$8\times0{,}196\left(\frac{2a}{11}\right)$
2	−0,93 s	7	4	−1,01 p	5
4	−0,67 p	5	2	−0,57 s	3
4	+0,67 p		3	+0,60 s	
2	+0,91 s		4	+1,01 p	
2	+1,63 s		3	+1,52 s	

Bei diesen Linien wurden keine Duplikate gefunden, trotzdem einige Ähnlichkeit zwischen $\lambda = 3303{,}26$ und $\lambda = 4804{,}218$ zu bestehen scheint. Beide Linien sind gut meßbar, und darum ist ihre Verschiedenheit außer Zweifel gestellt. $\lambda = 3303{,}26$ ist ganz symmetrisch, während $\lambda = 4804{,}218$ eine auch schon dem bloßen Auge deutlich wahrnehmbare Dissymmetrie der Lage und Intensität besitzt.

Die p- und s-Komponenten liegen bei diesen Linien sehr dicht nebeneinander. Die Linien $\lambda = 3303{,}26$, $\lambda = 3916{,}21$, $\lambda = 4152{,}17$ und $\lambda = 4605{,}99$ bestätigen die Rungesche Regel. Die Lanthanlinien $\lambda = 3701{,}9$ und $\lambda = 4717{,}743$ werden wahrscheinlich in sechs Komponenten von ähnlichem Charakter zerlegt. Die Zerspaltungen sind nicht geeignet zur genaueren Messung, und deshalb will ich hier nur ihre Ähnlichkeit erwähnen und daß zahlreiche, aber nicht zuverlässige Messungen für $\lambda = 4717{,}743$ folgende Komponenten ergeben: $+0{,}50\,p$, $\pm0{,}83\,s$, $\pm1{,}37\,s$.

Die folgenden Linien haben je fünf Komponenten:

Tabelle XI.

3621,96			4691,344		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
1 *br.*	−2,73 s	$5\times0{,}55\left(\frac{a}{2}\right)$	2 d_a	[−0,66] s	$1\times0{,}55\left(\frac{a}{2}\right)$
1 *br.*	−1,14 p	2	1	−0,49 p	1
1	0 p	0	1	0 p	0
1 *br.*	+1,14 p		1	+0,49 p	
1 *br.*	+2,73 s		2 d_a	[+0,66] s	

Beide Linien sind schwer meßbar. Die äußeren Komponenten von $\lambda = 3621{,}96$ sind schwach und breit. Es kann sein, daß innerhalb dieser Komponenten noch ein Komponentenpaar liegt, das aber so schwach ist, daß eine sichere Beobachtung unmöglich ist. Die s-Komponenten der Linie $\lambda = 4691{,}344$ sind nach außen abschattiert, welcher Umstand die genaue Ausmessung der Abstände verhindert. Die Zerspaltung der Linie $\lambda = 3621{,}96$ zeigt in jeder Hinsicht eine sehr große Ähnlichkeit mit dem Zeeman-Effekt der Linie $\lambda = 3193{,}09$ (Tabelle IX), der aber aus sieben Komponenten besteht. Die Linien sind deshalb wahrscheinlich Duplikate. $\lambda = 4691{,}344$ kann mit der ebenfalls in Tabelle IX befindlichen Linie $\lambda = 3249{,}49$ verglichen werden. Die Ähnlichkeit ist wiederum sehr auffallend. Wegen dieser großen Ähnlichkeit der beiden Linien habe ich für das Intervall auch bei $\lambda = 4691{,}344$ den Wert $\frac{a}{2}$ gewählt, obgleich die Abstände der Komponenten durch das 0-, 5-, 7fache des Intervalls $0{,}095\left(\frac{a}{11}\right)$ viel besser ausdrückbar sind.

Die folgenden Linien sind Quadrupletts (siehe Tabelle XII).

Die in der Tabelle so oft auftretenden 1,4 oder 1,5 oder zu diesen in ähnlichem Verhältnis stehenden Faktoren zeigen die charakteristische Eigenschaft der Lanthanquadrupletts, daß die p-Komponenten sehr dicht nebeneinander und hauptsächlich innerhalb der Hälfte des Abstandes der s-Komponenten liegen. Die Zerlegung der p-Komponenten gelang deshalb meistens nur unter Anwendung großer Feldstärken. Es ist unmöglich, das Grundintervall bei den in wenig Komponenten zerfallenden Linien, wie z. B. bei den Quadrupletts, mit großer Sicherheit zu bestimmen, und oft kann man ganz verschiedene Intervalle heranziehen, ohne mit den Werten die Fehlergrenze der Messung zu überschreiten. Die Intervalle der Quadrupletts sind ziemlich verschieden, doch ist das häufige Vorkommen von $\frac{a}{11}$ und $\frac{a}{5}$ auffallend. Dem ersteren der beiden

Tabelle XII.

λ	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	Bemerk.
3736,6	2,1	+ [1,30] s	$7 \times 0{,}188 \left(\frac{a}{6}\right)$	d
	3	0,41 p	2	
3784,96	1	0,85	$5 \times 0{,}168 \left(\frac{2a}{13}\right)$	
	1	0,18	1	
3846,16	2	1,22	$4 \times 0{,}305 \left(\frac{2a}{7}\right)$	d, u
	2	0,31	1	
3981,55	2	1,03	$5 \times 0{,}203 \left(\frac{2a}{11}\right)$	d [1]
	2	0,40	2	
3994,67	2	1,31	$7 \times 0{,}187 \left(\frac{a}{6}\right)$	d
	2	0,57	3	
3995,91	5	0,97	$7 \times 0{,}138 \left(\frac{a}{8}\right)$	d
	4	0,30	2	
4086,90	10	0,87	$3 \times 0{,}295 \left(\frac{3a}{11}\right)$	
	20	0,30	1	
4311,902	1	1,04	$5 \times 212 \left(\frac{a}{5}\right)$	
	1	0,64	3	
4333,97	10	1,03	$5 \times 0{,}21 \left(\frac{a}{5}\right)$	
	10	0,21	1	
4378,24	3	1,05	$5 \times 0{,}21 \left(\frac{a}{5}\right)$	d
	2	—		
4419,30	2	1,11	$4 \times 0{,}28 \left(\frac{a}{4}\right)$	
	2	0,29	1	
4423,37	2	1,08	$11 \times 0{,}099 \left(\frac{a}{11}\right)$	d
	2	0,91	9	
4455,99	2	1,52	$7 \times 0{,}217 \left(\frac{a}{5}\right)$	
	2	0,22	1	
4494,869	1	0,73	$3 \times 0{,}243 \left(\frac{2a}{9}\right)$	d
	1	0,51	2	
4550,948	1	0,84 p	$2 \times 0{,}415 \left(\frac{3a}{8}\right)$	
	1	0,41 s	1	
4571,144	1	1,08 s	$5 \times 0{,}22 \left(\frac{a}{5}\right)$	d
	1	0,46 p	2	
4615,240	1	1,48	21 u. 20 $\times 0{,}07 \left(\frac{a}{14}\right)$	
	1	1,41	od. $1 \times 1{,}445 \left(\frac{4a}{3}\right)$	
4636,60	2	1,04	$5 \times 0{,}21 \left(\frac{a}{5}\right)$	
	2	0,21	1	
4645,46	2	[1,26]	$2 \times 0{,}60 \left(\frac{6a}{11}\right)$	d [1]
	4	0,59	1	
4648,844	1	0,60	$5 \times 0{,}12 \left(\frac{a}{9}\right)$	d [1]
	1	0,48	4	
4650,528	1	1,22	$4 \times 0{,}305 \left(\frac{2a}{7}\right)$	
	1	0,32	1	
4655,71	5	1,28	$7 \times 0{,}183 \left(\frac{a}{6}\right)$	
	5	0,39	2	u
4663,97	4	1,10	$5 \times 0{,}22 \left(\frac{a}{5}\right)$	
	4	0,20	1	
4827,031	1	1,17	$3 \times 0{,}39 \left(\frac{4a}{11}\right)$	d
	1	0,36	1	

Werte sind wir schon früher oft begegnet. Bei der Linie $\lambda = 4550{,}948$ ist die Polarisation der Komponenten dem gewöhnlichen Falle entgegengesetzt, indem die weitest getrennten Komponenten elektrisch parallel der Kraftlinien schwingen, die engeren aber senkrecht dazu.

Ich habe außerdem 160 Tripletts ausgemessen. Die Tripletts waren alle innerhalb der Fehlergrenzen symmetrisch. Die Linien haben sehr verschiedene Zerspaltungen; es kommen bei den nebeneinanderstehenden Linien große Unterschiede vor. Nur ganz im Ultraviolett scheinen die Zerspaltungen die gleichen zu sein.

1) Die Breite und die Diffusität der Komponenten läßt mehrere Komponenten vermuten.

Kobalt.

Zur Untersuchung des Zeeman-Effektes beim Kobalt beschränkte ich mich auf die Hauptlinien. Es waren nämlich die verschiedenen Präparate, die ich von den chemischen Fabriken als die reinsten bekommen hatte, wegen der vielen Verunreinigungen nicht für diese feine spektroskopische Untersuchung geeignet. Die bei langen Expositionen in sehr großer Zahl auftretenden Linien fremder Elemente verhinderten mich, die schwachen *Co*-Linien für meine Untersuchung heranzuziehen[1]).

Die folgenden Linien werden je in zehn Komponenten zerlegt (siehe Tabelle XIII).

Diese waren aber nur bei $\lambda = 3385{,}39$ alle getrennt sichtbar, während sonst erst ein Teil der Komponenten durch einen Kalzit ausgelöscht werden mußte. Auch war eine sehr lange Exposition erforderlich. $\lambda = 3385{,}39$ hat sechs p- und vier s-Komponenten. Alle p-Komponenten sind voneinander um $0{,}58 \left(\frac{4a}{8}\right)$ entfernt, das Intervall der s-Komponenten beträgt aber $0{,}44 \left(\frac{3a}{8}\right)$. Die Intervalle der p- und s-Komponenten sind deshalb verschieden. Bei den anderen beiden Linien kommen sechs s- und vier p-Komponenten vor. Die Linien sind bezüglich der Intensität

1) Zu den Kobaltuntersuchungen muß ich folgende Bemerkung hinzufügen: Sobald man Elektroden aus metallischem Kobalt zwischen die Pole des Elektromagneten bringt, wird das magnetische Feld wegen der ferromagnetischen Eigenschaft des Kobalts beeinflußt. Ersetzt man zum Schluß der Aufnahme, wie dies zur Bestimmung des magnetischen Feldes geschah, die beiden Kobaltelektroden durch Zinkstäbchen, so herrscht zwischen den Polen ein anderes Feld. Die Änderung der Feldintensität wird, wie es Herr K. Körner beobachtet und mir mitgeteilt hat, auch bei der Zerspaltung der Linien bemerkbar sein. Herr K. Körner hat auch die Güte gehabt, nach meinem Wunsch einwandfreie Aufnahmen zu machen und die Resultate seiner Messungen bei neun Kobaltlinien ($\lambda = 3489{,}61$, $3510{,}03$, $3513{,}65$, $3527{,}02$, $3529{,}19$, $3595{,}02$, $3845{,}65$, $3894{,}26$, $3995{,}53$) mir mitzuteilen. Bei allen neun Linien waren die mitgeteilten Zerspaltungen bis zu einigen Zehntelprozent im Mittelwert mit 6,1 Proz. kleiner als meine Zahlenwerte. Ich habe diese Resultate benutzt, um meine Messungen auf die Rungesche Feldstärke zu reduzieren.

Tabelle XIII.

3385,39			3388,32			3463,01		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
2	−2,70 s	$18\times 0{,}145\left(\frac{a}{8}\right)$	3	−2,09 s	$24\times 0{,}088\left(\frac{a}{12}\right)$	5	−1,76 s	$7\times 0{,}25\left(\frac{3a}{13}\right)$
1	−2,16 s	15	2	−1,44 s	17	3	−1,25 s	5
3	−1,46 p	10	3	−0,90 p	10	5	−0,79 p	3
3	−0,88 p	6	1	−0,80 s	10	1	−0,74 s	3
3	−0,28 p	2	4	−0,34 p	4	5	−0,26 p	1
3	+0,28 p		4	+0,34 p		5	+0,26 p	
3	+0,88 p		1	+0,83 s		1	+0,71 s	
3	+1,48 p		3	+0,89 p		5	+0,78 p	
1	+2,16 s		2	+1,45 s		3	+1,24 s	
2	+2,70 s		3	+2,07 s		5	+1,75 s	

der Komponenten ähnlich; alle p-Komponenten haben die gleiche Stärke, die Intensitäten der s-Komponenten nehmen aber nach innen ab. Die Entfernungen der s-Schwingungen voneinander sind gleich groß, was bei den p-Komponenten nicht der Fall ist.

Die folgenden Linien haben je acht Komponenten:

Tabelle XIV.

3495,89			3550,75			3704,24		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
2 d	−1,26 s	$15\times 0{,}086\left(\frac{a}{12}\right)$	3	−2,05 s	$6\times 0{,}328\left(\frac{3a}{10}\right)$	2 d	−1,85 s	$17\times 0{,}111\left(\frac{a}{10}\right)$
1	−0,98 s	11	1	[−1,38] s	4	1	[−1,54] s	14
3	−0,52 p	6	2	−0,98 p	3	3	−0,00 p	5
3	−0,18 p	2	3	−0,32 p	1	3	+0,21 p	2
3	+0,18 p		3	+0,32 p		3	+0,23 p	
3	+0,51 p		2	+0,98 p		3	+0,53 p	
1	+0,97 s		1	[+1,38] s		1	[+1,56] s	
2 d	+1,27 s		3	+2,03 s		2 d	+1,90 s	

Hierbei sind keine Duplikate. Einige Ähnlichkeit ist zwischen den Zerlegungen der Linien $\lambda = 3495{,}89$ und $\lambda = 3550{,}75$. Die Linie $\lambda = 3704{,}24$ unterscheidet sich aber von diesen wesentlich. Die Trennung der Komponenten gelang nur bei großen Feldstärken. Besonders schwer war es, von den inneren s-Komponenten eine gut meßbare Aufnahme zu erhalten. Die Komponenten der Linie $\lambda = 3704{,}24$ sind diffus und liegen sehr nahe beieinander. Bei den ersten beiden Linien sind die Abstände der nebeneinanderstehenden p- bzw. s-Komponenten gleich groß. Bei $\lambda = 3704{,}24$ ist zwar die Frequenzdifferenz der äußeren und der inneren p-Schwingungen gleich dem Unterschiede der beiden s-Schwingungen, aber der gegenseitige Abstand der beiden inneren p-Schwingungen ist größer.

Die folgenden Linien werden durch das Feld je in sieben Komponenten zerspalten:

Tabelle XV.

3491,51			3561,06			3941,05		
i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A	i	$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	A
1	−1,71	$4\times 0{,}432\left(\frac{2a}{5}\right)$	2	−1,73 s	$4\times 0{,}432\left(\frac{2a}{5}\right)$	2	−1,69 s	$4\times 0{,}432\left(\frac{2a}{5}\right)$
3	−1,27 p	3	5	−1,31 p	3	5	−1,26 p	3
1	−0,85 s	2	2	−0,87 s	2	2	−0,85 s	2
2	−0,02 s	0	3	0	0	3	0 s	0
1	+0,86 s		2	+0,89 s		2	+0,86 s	
3	+1,27 p		5	+1,31 p		5	+1,26 p	
1	+1,72 s		2	+1,71 s		2	+1,72 s	

Die Zeeman-Effekte der drei Linien sind vollkommen die gleichen. Das gilt nicht nur von der Aufspaltung und der Intensitätsverteilung, sondern auch von der Schärfe der ein-

zelnen Komponenten. Das Intensitätsverhältnis ist in allen drei Fällen ganz symmetrisch. Die Lichtstärke der mittleren s-Komponenten ist um einen Grad größer als die jeder äußeren s-Schwingung, aber um einen Grad geringer als die der p-Komponenten.

Die Intensität der drei Linien nimmt, dem Seriengesetz entsprechend, mit abnehmender Wellenlänge ab, oder genauer: die Linien $\lambda = 3941{,}05$ und $3561{,}06$ haben die gleiche,

Tabelle XVI.

λ	i	$-\frac{d\lambda}{\lambda^2}$	A	Bemerkungen
3409.35	8	$+1{,}25\ s$	$13\times 0{,}093\left(\frac{a}{11}\right)$	d. br.
	10	$0{,}27\ p$	3	scharf
3417,30	3	1,02	$7\times 0{,}151\left(\frac{a}{7}\right)$	d. br.
	5	0,31	2	scharf
3446,52	2	1,15	$6\times 0{,}192\left(\frac{2a}{11}\right)$	
	2	0,19	1	
3455,40	2	0,64	$3\times 0{,}216\left(\frac{a}{5}\right)$	br.
	3	0,22	1	
3523,62	3	0,64	$3\times 0{,}216\left(\frac{a}{5}\right)$	br.
	4	0,22	1	
3585,31	2	1,47	$8\times 0{,}183\left(\frac{a}{6}\right)$	d
	4	0,55	3	
3605,51	2	1,24	$8\times 0{,}157\left(\frac{a}{7}\right)$	
	2	0,16	1	
3750,10	2	1,29	$7\times 0{,}182\left(\frac{a}{6}\right)$	
	4	0,18	1	
3877,01	2	1,26	$9\times 0{,}14\left(\frac{a}{8}\right)$	
	4	0,56	4	
3895,12	3	0,65	$3\times 0{,}216\left(\frac{a}{5}\right)$	br.
	4	0,22	1	
3917,26	2	1,27	$11\times 0{,}115\left(\frac{a}{9}\right)$	
	3	0,23	2	
3973,32	3	[1,53]	$5\times 0{,}313\left(\frac{2a}{7}\right)$	
	3	[0,32]	1	
3990,50	1	1,15	$4\times 0{,}27\left(\frac{a}{4}\right)$	
	1	0,27	1	
4517,26	1	1,98	$9\times 0{,}22\left(\frac{a}{5}\right)$	
	1	0,88	4	
4629,54	3	1,60	$14\times 0{,}113\left(\frac{a}{10}\right)$	
	4	0,34	3	
4663,62	2	1,60	$13\times 0{,}124\left(\frac{a}{9}\right)$	d
	3	0,51	4	

die Linie $\lambda = 3491{,}51$ hat aber eine um einen Grad kleinere Intensität. Außerdem drängen sich die Linien nach Violett zusammen. Die drei Linien gehören deshalb sicher zu einer Serie. Zu der Bestimmung einer solchen sind aber vier Linien notwendig. Allein mein Suchen nach einer vierten Linie war erfolglos. Es kann sein, daß die anderen Glieder der Serie tiefer im Ultravioletten liegen und nur ihre kleine Intensität, verbunden mit der störenden Wirkung der Verunreinigungen, ihre Entdeckung unmöglich macht.

Die folgenden Linien sind Quadrupletts (siehe Tabelle XVI).

Zwischen den Quadrupletts sind wieder drei Linien, die vollkommen gleich zerspalten werden. Alles, was ich bei den Linien der Tabelle XV gesagt habe, ist mutatis mutandis auch in diesem Falle gültig. Kann man darum schließen, daß die Linien einer Serie angehören, so besteht auch ebenso sicher eine Verwandtschaft mit den Septetts. Diese Vermutung wird durch die Tabelle XVII auch unterstützt, wo in den ersten Kolumnen Wellenlängen, Intensitäten, Frequenzen und die Frequenzunterschiede der zweiten und dritten Linie von der ersten stehen.

Tabelle XVII.

λ	i	n	D_1	λ	i	n	D_2
3455,40	3	28940,2	—	3491,51	3	28640,9	—
3523,62	5	28379,9	560,3	3561,06	4	28081,5	559.4
3895,12	5	25673,1	3267,1	3941,05	4	25373,9	3267,0

Die Kolumnen D_1 und D_2 zeigen die gute Übereinstimmung der Frequenzdifferenzen.

106 Tripletts wurden noch ausgemessen.

Vergleichung der untersuchten Elemente.

In diesem Paragraphen stelle ich zunächst diejenigen Typen zusammen, welche den Zeeman-Effekten des Lanthans und der ihm chemisch verwandten Elemente Yttrium und Barium gemeinsam sind. Weiter werde ich die komplizierten Zerlegungen betrachten, die in Übereinstimmung mit der Ritzschen Theorie des Zeeman-Effektes zu bringen nur schwer möglich ist.

Nachdem die magnetooptischen Eigenschaften bei einer großen Anzahl der Lanthanlinien bekannt sind, kann man dies Element mit anderen chemisch verwandten Elementen hinsichtlich des Verhaltens im Magnetfelde vergleichen. Unter den chemisch verwandten Elementen, die entweder derselben dritten Gruppe des periodischen Systemes angehören, oder mit Lanthan in einer Reihe liegen, ist der Zeeman-Effekt nur bei be-

stimmten Linien Yttrium, Barium[1]) und Thallium[2]) bekannt.

Die Lanthanlinie $\lambda = 4575{,}08$ (Tabelle I), welche in zwölf Komponenten zerlegt wird, zeigt mit der Yttriumlinie $\lambda = 3818{,}49$ eine große Ähnlichkeit. Von den zwölf Komponenten sind auch bei dem Yttrium acht, die senkrecht zu den Kraftlinien schwingen. Die Komponenten liegen auch hier zur ursprünglichen Linie symmetrisch und voneinander in gleicher Entfernung: 0,433. Die vier p-Schwingungen haben ebenso wie bei der Lanthanlinie mit vier s-Komponenten gleiche Frequenzen. Die Grundintervalle (bei Yttrium 0,433, bei Lanthan 0,52) sind verschieden, aber die Faktoren der Grundintervalle sind vollkommen gleich, (1, 1, 2, 2, 3, 4). Die Abstände der entsprechenden Komponenten der beiden Linien sind deshalb proportional. Eine gute Übereinstimmung zeigen die Zeeman-Effekte der Lanthanlinie 3921,71 (Tabelle V) und Yttriumlinie $\lambda = 3628{,}89$. Innerhalb der Fehlergrenzen werden die beiden Linien in jeder Hinsicht gleich zerlegt. Ferner scheint die Lanthanlinie $\lambda = 4946{,}60$ (Tabelle IX) mit der Yttriumlinie $\lambda = 3628{,}89$ identisch zu sein. Bei der ersteren, die viel schwächer als die Yttriumlinie ist, fehlen die schwachen innersten s-Komponenten. Es ist wahrscheinlich, wie das auch schon früher bei dieser Linie behauptet war, daß diese Komponenten nur wegen ihrer kleinen Intensitäten nicht beobachtbar waren. Die Lanthanlinie $\lambda = 3381{,}10$ (Tabelle V) entspricht vielleicht der Yttriumlinie $\lambda = 4398{,}21$. Alle beiden Linien gehören zu den stärksten. Die Lagen und die Intensitäten der Komponenten sind ganz gleich. Die äußersten s-Komponenten sind auch bei der Yttriumlinie als unscharf bezeichnet. Zwischen den Frequenzdifferenzen sind kleine Abweichungen. Die Abweichungen, die den Maximalwert 0,06 haben, sind bei verschiedenen Komponenten im entgegengesetzten Sinne, und so kann ich nicht mit Sicherheit aussagen, ob die beiden Linien wirklich Duplikate sind. Die Lanthanlinie $\lambda = 3193{,}09$ (Tabelle IX) und die Yttriumlinie $\lambda = 4199{,}46$ entsprechen einander ebenfalls. Das Grundintervall der beiden Linien ist $\frac{a}{2}$. Hier fehlt bei der Lanthanlinie das eine sehr schwache s-Komponentenpaar; diese Komponenten sind auch bei der Yttriumlinie als schwach (Intensität 1) und unscharf bezeichnet. Dasselbe gilt von der Lanthanlinie $\lambda = 4986{,}989$ (Tabelle IX), welche mit der Yttriumlinie $\lambda = 3950{,}51$ gleiche Zerlegung hat. Eine auffallende Gleichheit kann man zwischen den Zerlegungen der Lanthanlinie $\lambda = 3303{,}26$ (Tabelle X), den Yttriumlinien $\lambda = 4358{,}91$ und 3195,80 und der Bariumlinie $\lambda = 5997{,}4$ finden. Die vier Linien zeigen in jeder Hinsicht vollkommen gleiche Aufspaltungen. Das Grundintervall ist $\frac{a}{2}$, die Faktoren sind 1, 2, 3. Die Lage und die Intensitäten der Komponenten der Lanthanlinie $\lambda = 3916{,}21$ (Tabelle X) und der Yttriumlinie $\lambda = 3747{,}70$ sind identisch. Bei diesen beiden Linien stimmen die Abstände der entsprechenden p- und inneren s-Schwingungen ziemlich gut überein, nur die äußeren s-Komponenten zeigen eine größere Abweichung im Betrage von 0,08. Auch unter den Quadrupletts kann man bei den verschiedenen Elementen gleichartige finden.

Auf Grund des Vorgesagten kann man daher behaupten, daß die chemische Verwandtschaft von Lanthan, Yttrium und Barium auch in ihren Spektren zutage tritt. —

Es ist ferner von Interesse, daß unter den Lanthan- und Kobaltlinien solche vorkommen, die nur schwer oder gar nicht in Übereinstimmung mit der Ritzschen Theorie des komplizierten Zeeman-Effektes zu bringen sind.

Die Theorie von Ritz[1]) führt nämlich zu dem Schluß, daß die Spektrallinien durch das Feld in unendlich viele Komponenten zerlegt werden. Die Frequenzen der p-Schwingungen sind

$$\nu = \nu_0 + m\omega \quad m, n = 0, 1, 2, \cdots,$$

die der s-Schwingungen

$$\nu = \nu_0 + \omega' + n\omega,$$

wobei ν_0 die Schwingungszahl der ursprünglichen Linie, ω und ω' zwei geeignete Konstanten, m und n beliebige ganze, nicht negative (0, 1, 2, ...) Zahlen bedeuten. Die Intensitäten der unendlich vielen Komponenten nehmen mit wachsendem m und n rasch ab, so daß in den meisten Fällen nur die Werte 0, 1, 2 in Betracht kommen. Einige von den Komponenten können auch fehlen.

Dieses ziemlich unmotivierte Fehlen einer großen Zahl von Komponenten müßte man nun bei vielen Lanthanlinien annehmen, um sie mit der Ritzschen Theorie in Einklang zu bringen. Das ist aber sehr unwahrscheinlich.

Die Zerlegungen in den Tabellen I und II würden z. B. mit dieser Theorie nur so vereinbar sein, daß alle p-Komponenten mit Ausnahme eines einzigen Paares fehlen. Die vorhandene p-Komponente hat eine große Intensität und gehört zu einem höheren Werte von m. Die zu einem geringeren Werte gehörenden müßten

1) B. E. Moore, Inaug.-Diss., Göttingen 1907; Ann. d. Phys. (4) **25**, 309, 1908.

2) C. Runge und F. Paschen, Abh. d. Berl. Akad., S. 720, 1902.

1) W. Ritz, Ann. d. Phys. (4) **25**, 683, 1908.

folglich um so eher vorhanden sein[1]). Außerdem sind der Abstand der p-Komponenten von der ursprünglichen Linie bei $\lambda = 3715{,}67$ (Tabelle II) und die gegenseitige Entfernung der p-Komponenten bei $\lambda = 4196{,}74$ (Tabelle I) keine Vielfache des Intervalles der s-Komponenten, wie das nach der Theorie sein müßte. Die Entfernung der p-Komponenten voneinander ist bei der Linie $\lambda = 3385{,}39$ (Tabelle XIII) $\frac{4a}{8}$, das Intervall der s-Komponenten ist aber $\frac{3a}{8}$. Die Abweichung ist deutlich mit bloßem Auge bemerkbar und rührt nicht etwa von einem Messungsfehler her. Bei $\lambda = 3388{,}32$ (Tabelle XIII) besteht eine Verschiedenheit der Intervalle zwischen den p- bzw. s-Komponenten. Die gegenseitigen Abstände der p-Schwingungen sind $\frac{4a}{12}$ und $\frac{6a}{12}$, bei s-Komponenten findet man $\frac{7a}{12}$. Die Abweichung von der Ritzschen Theorie ist auch auffallend bei der Linie $\lambda = 3491{,}51$, $3561{,}06$ und $\lambda = 3941{,}05$ (Tabelle XV).

Unter den untersuchten Linien kommen aber auch in großer Anzahl Typen vor, die mit der Ritzschen Theorie sehr gut übereinstimmen. Bei $\lambda = 3921{,}71$, $4077{,}51$, $4716{,}594$, $3381{,}10$ (Tabelle V) usw. kann man die Zerlegungen so auffassen, als ob die s-Schwingungen durch parallele Verschiebung der p-Komponenten nach rechts und links entstanden wären.

1) In den vorhergehenden Betrachtungen habe ich erwähnt, daß wegen der Breite und Stärke der p-Komponenten die Vermutung nahe liegt, die p-Komponenten als doppelte Linien aufzufassen. In diesem Fall könnte man glauben, daß die beiden vermuteten Komponenten voneinander um die gegenseitige Entfernung der s-Schwingungen entfernt sind. Ich habe deshalb die Breite der Komponenten ausgemessen, aber die Resultate waren bei allen Linien kleiner als das Intervall der s-Schwingungen der betreffenden Linie.

(Eingegangen 4. September 1911.)

Über die Natur und die Geschwindigkeit eines Ions in einem Gase.
(On the Nature and Velocity of an Ion in a Gas.)

(Mitteilung an die Philosophical Society zu Cambridge.)

Von R. D. Kleeman.

Bei Untersuchungen über die Natur und die Bewegung eines Ions in einem Gase hat man für gewöhnlich vorausgesetzt, daß die Natur des Ions sich mit der Temperatur ändert, bei konstanter Temperatur aber konstant ist. Auf Grund dieser und ergänzender Voraussetzungen hat man dann Formeln für die Geschwindigkeiten der Ionen erhalten. Aus thermodynamischen und anderen Betrachtungen folgt aber, daß die Natur des Ions sich bei konstanter Temperatur fortgesetzt ändern muß. Die Bildung und der Zerfall eines Ionenhaufens werden von denselben Gesetzen beherrscht, die auch die Bildung und die Dissoziation eines Moleküls in einem Gase beherrschen. Der einzige Unterschied besteht darin, daß der Atomhaufen im einen Falle durch chemische Anziehung zusammengehalten wird, während er im andern Falle durch chemische und elektrische Anziehung zusammengehalten wird; die Natur der Anziehungskräfte berührt aber nicht die allgemeine Natur des Verlaufes der Änderungen, welche der Haufen erfährt. Wir wissen, daß es kein vollkommen beständiges chemisches System gibt: jedwedes Molekül muß irgend einmal dissoziiert werden und hat daher eine endliche Lebensdauer. Der Prozeß wird bis zu einem gewissen Grade durch die Größe der Bildungswärme des Moleküls, durch das Gesetz der Massenanziehung und durch die Gesetze der Thermodynamik bestimmt. Die Produkte der Assoziation oder Dissoziation in einer Masse Materie können natürlich in manchen Fällen verhältnismäßig gering sein, aber nichtsdestoweniger ist der Dissoziations- und Assoziationsprozeß fortgesetzt im Gange. So wird beispielsweise in einer Wasserdampfmasse in jeder Sekunde eine Anzahl von Molekülen zu Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen dissoziiert, und diese vereinigen sich wiederum und bilden Wassermoleküle. Aber die Menge des in einem beliebigen Augenblick vorhandenen Wasserstoffs und Sauerstoffs ist bei gewöhnlichen Temperaturen ein sehr kleiner Bruchteil der gesamten Menge Wasserdampf. Wenn dagegen die Temperatur gesteigert wird, so nehmen die Mengen der Dissoziationsprodukte stark zu. Dieselben Betrachtungen gelten für ein Ion in einem Gase. Daraus folgt, daß sich die Stärke der Haufenbildung eines Ions bei konstanter Temperatur beständig ändert, und daß für diesen Vorgang dieselben Gesetze gelten wie für die chemische Assoziation und Dissoziation in einem Gase.

Es folgt daraus, daß die Formeln, die man für die Geschwindigkeit eines Ions in einem Gase unter der Voraussetzung abgeleitet hat, daß es beständig ist, daß diese Formeln die Tatsachen nicht darstellen, und es ist daher wünschenswert, die mittlere Geschwindigkeit und andere Eigenschaften eines Ions zu untersuchen, dessen Natur sich fortgesetzt ändert.

Wenn wir auf Grund des analogen Falles

einer chemischen Änderung unsere Betrachtungen anstellen, so können die Veränderungen bei der Haufenbildung eines Ions auf folgende Weise vor sich gehen: Wenn ein freies Ion[1]) in einem Gase mit einem Molekül zusammenstößt, so kann es an ihm haften bleiben und dabei das bilden, was wir als einen Haufen erster Ordnung bezeichnen wollen. Wenn ein Haufen erster Ordnung mit einem Molekül zusammenstößt, so kann er in seine Bestandteile, das einfache Ion und das neutrale Molekül, zerfallen, oder das Molekül kann an dem Haufen haften bleiben und einen Haufen zweiter Ordnung bilden. In ähnlicher Weise kann ein Haufen zweiter Ordnung beim Zusammenstoße mit einem Molekül einen Haufen dritter Ordnung bilden, oder in einen Haufen erster Ordnung und ein neutrales Molekül zerfallen, oder in das freie Ion und zwei neutrale Moleküle, usf. Wenn also ein Haufen $n$ter Ordnung mit einem Molekül zusammenstößt, so können $(n+1)$ verschiedene Fälle eintreten.

In einem ionisierten Gase unter hohem Druck — etwa unter Atmosphärendruck — ist die Anzahl der Ionen für gewöhnlich außerordentlich klein gegenüber der Anzahl neutraler Moleküle, und infolgedessen ist die Anzahl der Zusammenstöße der Ionenhaufen miteinander sehr klein im Vergleich zu der Anzahl der Zusammenstöße mit neutralen Molekülen, so daß sie folglich nicht berücksichtigt zu werden braucht. Wenn sich dagegen das Gas unter sehr niedrigem Druck befindet, wie in einer Entladungsröhre, so gewinnen die Zusammenstöße zwischen den Haufen an Bedeutung. In diesem Falle könnten wir Haufen erhalten, die sich infolge solcher Zusammenstöße bilden, bei denen zwei oder mehrere freie Ionen als Kerne auftreten.

Wir müssen daher, wenn wir einen Ausdruck für die Geschwindigkeit eines Ions in einem Gase in einem elektrischen Felde formulieren wollen, darauf Rücksicht nehmen, daß sich seine Natur fortgesetzt verändert. Wir wollen nunmehr versuchen, einen solchen Ausdruck zu erhalten. Wir wollen mit t_0 die durchschnittliche Lebensdauer eines Ions in dem betrachteten Gase bezeichnen, mit t_1 die eines Haufens erster Ordnung, mit t_2 die eines Haufens zweiter Ordnung, usf. Wir bezeichnen weiter mit v_0 die Geschwindigkeit des freien Ions, mit v_1 die eines Haufens erster Ordnung, usf. Die mittlere Geschwindigkeit V des Ions — die gewöhnlich gemessene Größe — wird dann durch die Gleichung

$$V = v_0 t_0 u_0 + v_1 t_1 u_1 + v_2 t_2 u_2 + \cdots$$

oder

$$V = \sum_0^n v_n t_n u_n$$

gegeben. In dieser Gleichung gibt u_0 an, wie oft in der Sekunde das Ion sich im freien Zustande befindet, u_1, wie oft es einen Haufen erster Ordnung bildet, usf., und es ist

$$1 = t_0 u_0 + t_1 u_1 + \cdots .$$

Die Lebensdauer eines Haufens ändert sich umgekehrt proportional dem Drucke. Wenn beispielsweise der Druck verdoppelt wird, so verdoppelt sich die Anzahl der Zusammenstöße der einzelnen Haufen mit den neutralen Molekülen, und folglich verdoppelt sich die Chance dafür, daß er zerfällt, und somit halbiert sich die Lebensdauer des einzelnen Haufens. Man wird bemerken, daß demzufolge die relativen Werte von t, also die relativen Lebensdauern der Haufen, von dem Gasdrucke unabhängig sind.

Die Lebensdauer eines Haufens ist offenbar seiner Geschwindigkeit umgekehrt proportional und demnach umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Temperatur. Aber seine Lebensdauer muß außerdem noch von der Temperatur beeinflußt werden. Die Zusammenstöße der Haufen mit den Molekülen werden mit gesteigerter Temperatur heftiger, und mithin wird die Gefahr vermehrt, daß ein Haufen während eines Zusammenstoßes zerfällt. Außerdem beeinflußt eine Temperaturerhöhung vermutlich die Chancen für eine Änderung der Natur der Haufenbildung für die verschiedenen Haufen in verschiedenem Maße.

Die Werte von u_n sind dem Druck proportional, denn wenn der Druck auf das $n$fache erhöht wird, so beträgt die Zeit für einen Kreislauf der Haufenbildung, den das Ion durchläuft, $1/n$ ihres früheren Wertes, und das Ion macht diesen Kreislauf daher in einer gegebenen Zeit $n$mal so oft durch wie zuvor. Es folgt daraus, daß bei konstanter Temperatur $t_n u_n$ vom Druck unabhängig ist. Mittels einer gleichen Überlegung läßt sich nachweisen, daß u_n der Geschwindigkeit des Haufens proportional und mithin der Quadratwurzel aus seiner Temperatur proportional ist. Aber u_n wird noch außerdem von der Temperatur in ähnlicher Weise wie die Lebensdauer eines Ions beeinflußt.

Die Geschwindigkeit v eines beständigen Ions hängt vom Druck ab; nach der kinetischen Gastheorie sollte man erwarten, daß sie sich umgekehrt mit dem Drucke ändert. Weiter sollte man erwarten, daß sie von der Temperatur unabhängig ist, vorausgesetzt, daß die Dichte konstant gehalten wird. Die mittlere Geschwindigkeit V würde sich somit nach der obigen Glei-

1) Ein freies Ion ist ein elektrisch geladenes Teilchen, an dem keinerlei Moleküle haften; beim negativen Ion ist es das Elektron.

chung umgekehrt wie der Druck ändern. Dies wird aber nur unter gewissen Bedingungen gelten, die wir weiterhin erörtern werden.

Wir wollen nunmehr den Spezialfall betrachten, daß nur Haufen erster Ordnung in merklichem Maße in dem Gase gebildet werden. Angenommen, es werden in der Sekunde n_0 freie Ionen in Haufen erster Ordnung übergeführt; dann werden in der Sekunde n_0 Haufen erster Ordnung in freie Ionen übergeführt werden. Die Konzentrationen c_0 und c_1 der freien Ionen bezw. der Haufen werden demnach durch die Gleichungen

$$t_0 n_0 = c_0,$$
$$t_1 n_0 = c_1$$

gegeben sein. Die Richtigkeit dieser Gleichungen wird ohne weiteres aus folgenden Betrachtungen hervorgehen: Angenommen, es seien zu Beginn der Umwandlung freier Ionen in Haufen erster Ordnung keine Haufen erster Ordnung vorhanden. Nach einer Zeit t_1 werden die Haufen erster Ordnung anfangen, in demselben Maße in freie Ionen umgewandelt zu werden; dann ist das Konzentrationsgleichgewicht erreicht, und zwar wird es durch die Gleichung

$$t_1 n_1 = c_1$$

gegeben. In ähnlicher Weise läßt sich die andere Gleichung aufstellen. Wir wollen ein Ion betrachten, das einen Kreislauf der Haufenbildung durchmacht. Es wird einleuchten, daß u_n, die Zahl, die angibt, wie oft ein Ion in der Sekunde zu einem Haufen $n$ter Ordnung wird, daß diese Zahl der Anzahl n_n jener Haufen proportional ist, die in einer Sekunde gebildet werden oder zerfallen, oder daß

$$u_n = n_n a$$

ist. Da

$$1 = t_0 u_0 + t_1 u_1$$

ist, so erhalten wir:

$$1 = a\,(t_0 n_0 + t_1 n_1) = a\,(c_0 + c_1)$$

oder

$$a = \frac{1}{c_0 + c_1}.$$

Die Gleichung für die mittlere Geschwindigkeit des Ions kann dann in der Form

$$V = (c_0 v_0 + c_1 v_1)\frac{1}{c_0 + c_1} = \left(v_0 + \frac{c_1 v_1}{c_0}\right)\frac{1}{1 + \frac{c_1}{c_0}}$$

geschrieben werden. Diese Gleichung läßt sich in eine solche umformen, in welcher das Verhältnis $\frac{c_1}{c_0}$ nicht vorkommt. van't Hoff hat die Gleichung

$$\frac{d}{dT}\left(\log \frac{c_1}{c_0}\right) = \frac{H_1}{T^2}$$

abgeleitet, in welcher c_0 und c_1 die Konzentrationen bei der Temperatur T für zwei verschiedene Systeme sind, die dem Massenwirkungsgesetz gehorchen, und wo H_1 die Umwandlungswärme oder die Änderung der potentiellen Energie in Kalorien per Grammolekül jedes der beiden Komponentensysteme bei der Umwandlung des Systems 2 in das System 1 ist.

Durch diese Gleichung geht die vorige Gleichung in die Form

$$V = \left(v_0 + v_1 A_1 e^{-\int \frac{H_1}{T^2} dT}\right)\frac{1}{1 + A_1 e^{-\int \frac{H_1}{T^2} dT}}$$

über, wo A_1 eine Konstante ist, die nur von der Natur des Haufens abhängt. Diese Gleichung zeigt, in welcher Weise die Geschwindigkeit des Ions in einem Gase, dessen Dichte konstant gehalten wird, von der Temperatur abhängt.

Die Größe H_1 — das ist die Energie, die erforderlich ist, um das einfache Ion oder Elektron von dem Haufen in die Unendlichkeit zu bewegen — kann eine Funktion der Temperatur T sein. Sie wird sich aber vermutlich mit der Temperatur wenig ändern. Angenommen, daß sie keine Funktion von T ist, so geht die vorstehende Gleichung in

$$V = \left(v_0 e^{\frac{H_1}{T}} + v_1 A_1\right)\frac{1}{A_1 + e^{\frac{H_1}{T}}}$$

über.

Man kann eine obere Grenze für den Wert von H_1 erhalten. Wir können als sicher annehmen, daß die Energie, die erforderlich ist, um ein Ion von einem Haufen fort in die Unendlichkeit zu bewegen, nicht größer sein kann, als die Energie, die erforderlich ist, um ein Paar Ionen zu bilden, also als etwa 3×10^{-11} Erg. Da in einem Grammolekül Wasserstoff ungefähr

$$\frac{1}{2 \times 1{,}61 \times 10^{-24}} = 3{,}12 \times 10^{23}$$ Moleküle

Wasserstoff enthalten sind, so muß H_1 kleiner sein als

$$\frac{3{,}12 \times 10^{23} \times 3 \times 10^{-11}}{4{,}2 \times 10^{7}} = 2{,}4 \times 10^{5}$$ Kalorien.

Es hat jedoch vermutlich dieselbe Größenordnung. Man muß beachten, daß der Wert von H_1 mit der Größe des Atoms oder des Moleküls, an dem das Elektron haftet, zunimmt.

Wir wollen nunmehr die Geschwindigkeit eines Ions in einem Gase für den Fall betrachten, daß sich jede beliebige Anzahl verschiedener Haufenarten bilden kann. Es läßt sich unschwer beweisen, daß im allgemeinen

$$t_n n_n = c_n$$

ist, wo t_n die Lebensdauer eines Haufens $n$ter Ordnung, c_n die Konzentration der Haufen im

Kubikzentimeter und n_n die Anzahl der Haufen bezeichnet, die in der Sekunde eine Änderung erfahren. Da sich n_n Haufen in der Sekunde verändern, so wird sich ein Haufen während der Zeit $\frac{1}{n_n}$ verändern. Da jeder der sich verändernden Haufen eine Zeit t_n lang als Haufen $n$ter Ordnung bestanden hat, so müssen im Kubikzentimeter $t_n \Big/ \frac{1}{n_n}$ Haufen vorhanden sein, um die Veränderung eines Haufens während der Zeit $\frac{1}{n_n}$ zu gewährleisten, und das ist die Konzentration c_n, mit anderen Worten:

$$c_n = t_n n_n .$$

Wir haben sonach:

$$V = v_0 t_0 u_0 + v_1 t_1 u_1 + v_2 t_2 u_2 + \cdots ,$$

wo.

$$\begin{aligned} t_0 n_0 &= c_0 , \\ t_1 n_1 &= c_1 , \\ t_2 n_2 &= c_2 \\ &\text{— — — —} \end{aligned}$$

ist, und wo n_0 die Anzahl der freien Ionen ist, die sich sekundlich in Haufen verwandelt, wo n_1 die Anzahl der Haufen erster Ordnung ist, die sich sekundlich in andere Haufen und in freie Ionen verwandelt, wo n_2 die Anzahl der Haufen zweiter Ordnung ist, die sich sekundlich in andere Haufen und in freie Ionen verwandelt, usf. Ferner haben wir:

$$\begin{aligned} u_0 &= a n_0 , \\ u_1 &= a n_1 , \\ &\text{— — —} \end{aligned}$$

und:

$$1 = t_0 u_0 + t_1 u_1 + \cdots = a (t_0 n_0 + t_1 n_1 + \cdots) = \\ = a (c_0 + c_1 + \cdots) .$$

Die obenstehende allgemeine Gleichung für die Geschwindigkeit wird nunmehr:

$$V = \left(v_0 + v_1 \frac{c_1}{c_0} + v_2 \frac{c_2}{c_0} + \cdots \right) \frac{1}{1 + \frac{c_1}{c_0} + \frac{c_2}{c_0} + \cdots} .$$

Diese Gleichung läßt sich in ähnlicher Weise wie vorher umformen, und wir haben dann:

$$V = \left(v_0 + v_1 A_1 e^{\int \frac{H_1}{T^2} \cdot dT} + v_2 A_2 e^{\int \frac{H_2}{T^2} \cdot dT} + \cdots \right) \cdot \\ \cdot \frac{1}{1 + A_1 e^{\int \frac{H_1}{T^2} \cdot dT} + A_2 e^{\int \frac{H_2}{T^2} \cdot dT} + \cdots} ;$$

hier bezeichnet H_1 die Energie für die Bildung eines Haufens erster Ordnung aus einem freien Ion und einem neutralen Molekül, H_2 die Energie für die Bildung eines Haufens zweiter Ordnung aus einem freien Ion und zwei neutralen Molekülen, usf., und A_1, A_2, ... sind Konstanten. Die Änderung der Geschwindigkeit mit der Temperatur hängt somit ab von der Änderung der Größen

$$\int \frac{H_1}{T^2} , \quad \int \frac{H_2}{T^2} , \quad \cdots$$

mit der Temperatur.

Es ist nun zunächst von Interesse, einen etwa bestehenden Zusammenhang zwischen den Größen n_0, n_1 .... zu finden. Wir wollen zunächst den Spezialfall betrachten, in welchem wir voraussetzen, daß ein Haufen nur einen Haufen von nächsthöherer Ordnung bilden oder zu einem freien Ion werden kann. Das freie Ion kann sich nur in Haufen erster Ordnung verwandeln, und daher ist $n_0 = n_1$. Von der Anzahl der Haufen erster Ordnung, die sich sekundlich verwandeln, werde der Bruchteil α_1 in Haufen zweiter Ordnung verwandelt, der Rest in freie Ionen. Folglich ist $n_2 = \alpha_1 n_0$. Der Bruchteil α_1 hängt von der durchschnittlichen Natur der Zusammenstöße eines Haufens erster Ordnung ab und diese ihrerseits von der Natur des Haufens und der ihn umgebenden Moleküle und von deren Temperatur. Es erscheint nicht möglich, α_1 in einfacher Weise als Funktion dieser Größen auszudrücken. Von den Haufen zweiter Ordnung, die sich sekundlich verändern, mögen $\alpha_2 (\alpha_1 n_0)$ in Haufen dritter Ordnung verwandelt werden, wo α_2 ein Bruch ist, während der Rest in freie Ionen und Haufen zweiter Ordnung übergehe. Somit ist $n_3 = \alpha_2 \alpha_1 n_0$, und wir erhalten allgemein:

$$n_m = \alpha_{m-1} \alpha_{m-2} \ldots . \alpha_1 n_0 ,$$

wo n_m die Anzahl der Haufen $m$ter Ordnung ist, die sich in der Sekunde in andere Haufen verwandelt. Da α_1, α_2, ... nur Brüche sein können, so nimmt der Wert von n_m mit zunehmendem Werte von m ab. Die Gleichungen für die Konzentrationen der Haufen werden nunmehr:

$$\begin{aligned} t_0 n_0 &= c_0 , \\ t_1 n_0 &= c_1 , \\ t_2 \alpha_1 n_0 &= c_2 , \\ t_3 \alpha_2 \alpha_1 n_0 &= c_3 , \\ &\text{— — — — —} \end{aligned}$$

Wir sehen also, daß wenn die Lebensdauer aller Haufenarten dieselbe wäre, die Konzentrationen der verschiedenen Haufenarten in dem Gase mit zunehmender Komplexität abnehmen würden. Je komplexer aber der Haufen ist, um so leichter zerfällt er bei einem Zusammenstoß, und um so kürzer ist folglich seine Lebensdauer. Im allgemeinen würden also die Konzentrationen c_0, c_1, c_2, ... in einem Gase sehr rasch an Größe abnehmen. Je heftiger ferner der Zusammenstoß eines Haufens mit einem Molekül ist, um so geringer wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Haufen höherer Ordnung gebildet

wird. Je höher daher die Temperatur ist, um so schneller werden die Brüche a_1, a_2, ... im Verhältnis zueinander abnehmen. Es gibt daher eine Temperatur, bei welcher verhältnismäßig wenige Haufen bestehen, und wir haben es dann praktisch nur mit dem einfachen Ion zu tun. Ein solcher Zustand wird von den Ionen in einer Flamme erreicht; das zeigt sich dadurch, daß das negative Ion in einer Flamme eine ungeheuer viel größere Geschwindigkeit besitzt, als es bei gewöhnlichen Temperaturen in der Luft erreicht.

Nunmehr betrachten wir den allgemeinen Fall, daß sich der Haufen in einen solchen von nächsthöherer Ordnung oder in irgendeinen Haufen von niedrigerer Ordnung oder in freie Ionen verwandeln kann. Der Umwandlungsvorgang der verschiedenen Haufen ineinander wird für zwei Fälle durch die beiden Figuren 1 und 2 angegeben; in dem einen Falle ist der komplexeste Haufen ein solcher zweiter Ordnung, im anderen ein solcher dritter. Aus den Figuren geht ohne weiteres hervor, daß in allen Fällen n_0 freie Ionen sekundlich in Haufen erster

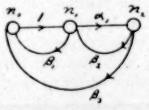


Fig. 1.

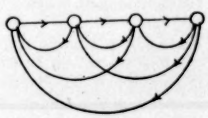


Fig. 2.

Ordnung verwandelt werden. Die Anzahl der Haufen erster Ordnung, die in der Sekunde verwandelt werden, muß gleich der Anzahl derer sein, die gebildet werden, und n_1 ist mithin gleich n_0 vermehrt um die Anzahl jener Haufen höherer Ordnung, die sekundlich in Haufen erster Ordnung umgewandelt werden. Wir sehen also, daß im allgemeinen $n_1 > n_0$ ist. Aus den Figuren wird ferner ersichtlich werden, daß die Größe n_n, die sekundliche Umwandlung der Haufen größter Komplexität per Kubikzentimeter, ein Bruchteil von n_{n-1} sein muß, oder daß allgemein

$$n_{n-1} > n_n$$

sein muß.

Wir wollen dieses Ergebnis auf den Spezialfall anwenden, daß wir annehmen, es werden nur Haufen erster und zweiter Ordnung gebildet. Dann haben wir:

$$n_0 < n_1 > n_2 .$$

Wenn daher die Lebensdauern eines freien Ions und eines Haufens erster und zweiter Ordnung einander gleich sind, so folgt aus den Gleichungen, welche t_{im}, n_{im} und c_{im} miteinander verbinden, daß die Konzentration der Haufen erster Ordnung größer ist als die der freien Ionen oder der Haufen zweiter Ordnung. Die Lebensdauer eines Haufens erster Ordnung ist aber wahrscheinlich größer als die eines freien Ions, denn wir dürfen erwarten, daß ein freies Ion sich beim Zusammenstoß mit einem Molekül leichter an dieses anheften wird, als ein Haufen erster Ordnung haften bleiben oder in das freie Ion und das neutrale Molekül zerfallen wird. Wahrscheinlich ist seine Lebensdauer auch größer als die eines Haufens zweiter Ordnung, weil, wie wir angenommen haben, ein Haufen zweiter Ordnung mit Molekülen gesättigt ist und infolgedessen bei einem Zusammenstoß leichter zerfällt als ein Haufen erster Ordnung. Die Konzentration der Haufen erster Ordnung kann daher viel größer sein als die der Haufen zweiter Ordnung und als die der freien Ionen. Die mittlere Geschwindigkeit des Ions kann daher in diesem Falle annähernd die des Haufens erster Ordnung sein.

Es wird von Interesse sein, n_1 und n_2 als Funktionen von n_0 und der Brüche auszudrücken, die angeben, in welchem Verhältnis sich n_n Haufen $n$ter Ordnung sekundlich in die verschiedenartigen anderen Haufen verwandeln. Angenommen, von den sich sekundlich verwandelnden Haufen erster Ordnung werden $a_1 n_1$ in Haufen zweiter Ordnung und $\beta_1 n_1$ in freie Ionen umgewandelt, und angenommen, von den sich verwandelnden Haufen zweiter Ordnung werden $n_2 \beta_2$ in Haufen erster Ordnung und $n_2 \beta_3$ in freie Ionen verwandelt; dann werden stets n_0 freie Ionen in der Sekunde in Haufen erster Ordnung verwandelt werden. Die Anzahl der Haufen, die sich in der Sekunde verwandeln, ist gleich der Anzahl derer, die gebildet werden; das ergibt in bezug auf die freien Ionen eine Gleichung und für jede Haufenart zwei Gleichungen. In dem Falle, den wir hier betrachten, sind die Gleichungen:

$$\begin{aligned} n_0 &= n_1 \beta_1 + n_2 \beta_2 , \\ n_1 &= n_0 + n_2 \beta_2 , \\ n_1 &= n_1 a_1 + n_1 \beta_1 , \\ n_2 &= n_1 a_1 , \\ n_2 &= n_2 \beta_2 + n_2 \beta_3 , \end{aligned}$$

und aus diesen erhalten wir:

$$n_1 = \frac{n_0}{1 - \beta_2 a_1}$$

und

$$n_2 = \frac{n_0 a_1}{1 - \beta_2 a_1} .$$

Da a_1 ein Bruch ist, so erhalten wir:

$$n_0 < n_1 > n_2 ,$$

ein Ergebnis, das wir allgemein bereits früher erhalten haben. Die Gleichungen für den Fall, daß der Haufen größter Komplexität von höherer

Ordnung als der dritten ist, lassen sich leicht auf demselben Wege erhalten, bieten aber kein besonderes Interesse.

Da die Translationsgeschwindigkeit eines Moleküls mit der Temperatur zunimmt, so wächst mit steigender Temperatur die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Haufen beim Zusammenstoß zerfällt. Daher nehmen mit zunehmender Temperatur die Werte der Größen α ab und die der Größen β zu. Das Studium der Figuren lehrt weiter, daß der Wert von n_m für einen Haufen $m$ter Ordnung im allgemeinen mit steigender Temperatur abnehmen muß. Da nun der Wert von t_m unter diesen Umständen ebenfalls abnimmt, so nimmt der Wert von c_m mit steigender Temperatur sehr rasch ab. Die mittlere Geschwindigkeit würde also mit steigender Temperatur im allgemeinen zunehmen.

Je größer ein Haufen rings um ein Ion ist, um so weniger wird seine Masse von jener seiner Kerne abhängig sein. Die Haufenbildung wird also die Wirkung haben, daß die mittleren Geschwindigkeiten von Ionen mit verschiedenen Kernen ihrem Werte nach näher aneinanderrücken als die Geschwindigkeiten der einfachen Ionen.

Wenn

$$v_0 = v_1 = v_2 = \ldots$$

ist, wenn also die Geschwindigkeit eines stabilen Systems in einem Gase von der Masse des Systems unabhängig ist, so folgt aus der vorstehenden Gleichung, daß die mittlere Geschwindigkeit von der Temperatur unabhängig ist. Da man aber gefunden hat, daß die Geschwindigkeit beträchtlich von der Temperatur abhängig ist, so muß die Geschwindigkeit eines stabilen Systems außer von der Masse eines Moleküls des umgebenden Gases auch von seiner eigenen Masse abhängig sein. Diese Folgerung würde sich auch aus Betrachtungen ergeben, die sich auf die kinetische Gastheorie gründen.

Eine plötzliche Geschwindigkeitsänderung eines Ions mit steigender Temperatur würde zu einer plötzlichen Änderung der Werte

$$H_1, H_2, \ldots,$$

oder

$$\alpha_1, \alpha_2, \ldots$$

führen. Die Größen H_m, α_m werden sich gleichzeitig ändern, und zwar werden sie zugleich miteinander zunehmen oder abnehmen, denn H_m bezeichnet die Energie, die erforderlich ist, um den Haufen $m$ter Ordnung zu zertrümmern, und α_m bezeichnet die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Haufen $m$ter Ordnung bei einem Zusammenstoße nicht zertrümmert wird, sondern einen Haufen höherer Ordnung bildet. Nun hat H. A. Wilson[1]) gefunden, daß die Geschwindigkeit der Ionen in einer Flamme sich bei einer gewissen Temperatur ganz plötzlich ändert, wenn die Temperatur der Flamme gesteigert wird. Es folgt also, daß die Kräfte, welche einen Haufen zusammenhalten, ganz plötzliche Änderungen mit der Temperatur erleiden können. Diese Kräfte bestehen wahrscheinlich in der Anziehung infolge elektrischer Induktion und in der chemischen Anziehung zwischen den Molekülen. Dieser Punkt ist besonders interessant im Zusammenhange mit der Wirkung der Temperatur auf die chemische Anziehung. Ich habe diesen Gegenstand untersucht[2]) und einige Beweise dafür gefunden, daß die chemische Anziehung eines Moleküls von seiner Temperatur abhängig ist.

Wenn die Geschwindigkeit v eines stabilen Ions sich umgekehrt wie der Druck ändert, so wird sich auch die mittlere Geschwindigkeit, die durch die obenstehende Gleichung gegeben ist, umgekehrt wie der Druck ändern. Dies wird aber nur dann gelten, wenn die Strecke, längs welcher die Geschwindigkeit gemessen wird, größer ist als $(t_0 v_0 + t_1 v_1 + \cdots)$ oder $\Sigma_0^m t_m v_m$, vorausgesetzt, daß die Ionen ihre Reise als einfache Ionen antreten. Wenn die Strecke kleiner ist, so werden die Haufen höherer Ordnung weniger Gelegenheit zu ihrer Bildung haben als die niederer Ordnung, denn ein Haufen erster Ordnung kann erst nach einer Zeit t_0 gebildet werden, während welcher das Ion sich längs einer Strecke $t_0 v_0$ bewegt hat, und ein Haufen zweiter Ordnung kann erst nach einer Zeit $(t_0 + t_1)$ gebildet werden, während welcher das Ion sich längs einer Strecke $(t_0 v_0 + t_1 v_1)$ bewegt hat, usf. Die mittlere Geschwindigkeit wird also größer sein als unter normalen Verhältnissen, weil die Geschwindigkeit eines Haufens mit abnehmender Komplexität zunimmt. Versuche haben dargetan, daß die Geschwindigkeit des negativen und des positiven Ions sich umgekehrt wie der Druck des Gases ändert, und zwar bis herab zu einem Drucke von einigen Millimetern Quecksilber; unterhalb dieses Druckes nimmt die Geschwindigkeit schneller zu, als dieses Gesetz es angibt. Da die einfachen Haufen des negativen Ions höchstwahrscheinlich eine größere Geschwindigkeit haben als die des positiven Ions, so wird die Abweichung der mittleren Geschwindigkeit von dem Gesetze der Änderung umgekehrt proportional dem Drucke beim negativen Ion größer sein als beim positiven, und, wie sich herausgestellt hat, ist dies auch der Fall. Der Druck, bei dem das Gesetz der Änderung der Ge-

1) Trans. Roy. Soc. (A) **197**, 1901, 1909.
2) Phil. Mag., Januar 1911, S. 93 u. 94.

schwindigkeit umgekehrt proportional dem Drucke zu versagen beginnt, ist interessant und wichtig; dann haben wir nämlich die Beziehung

$$d = \sum_{0}^{\infty} t_m v_m ,$$

wo d die Strecke ist, längs welcher die Geschwindigkeit gemessen wird. Die Lebensdauer t eines Ions ist umgekehrt proportional dem Gasdruck, und dasselbe gilt höchstwahrscheinlich für die Geschwindigkeit v eines stabilen Ions; daher ist die Größe d in der vorstehenden Gleichung umgekehrt proportional dem Quadrate des Druckes. Sie nimmt daher mit zunehmendem Drucke sehr rasch ab. Es ließe sich eine sehr interessante Versuchsreihe über den Wert von d für verschiedene Gase anstellen.

Die Änderung in der Haufenbildung, welcher die Ionen in einem Gase unterliegen, bringt unter gewissen Bedingungen eine verzögernde Wirkung auf die Bewegung einiger unter den Ionen hervor. Wenn beispielsweise eine Anzahl Ionen in demselben Augenblicke an einem Punkte in einem Gase unter dem Einflusse eines elektrischen Feldes gebildet werden, so werden sie an einem anderen auf ihrer Bahn belegenen Punkte nicht gleichzeitig anlangen. Die Ionen beginnen ihren Lebenslauf als freie Ionen, sie langen aber an dem zweiten Punkte als freie Ionen und als Haufen verschiedener Ordnung an und werden daher zum Durchlaufen der zwischen den beiden Punkten liegenden Strecke verschiedene Zeiten gebraucht haben. Wenn eine Anzahl Ionen in einem Gase ihr Leben als freie Ionen beginnen, so ist die Zeit, welche gebraucht wird, damit die Konzentrationen der verschiedenen Haufenarten konstant wird, theoretisch unendlich; praktisch hingegen wird eine sehr angenäherte Konstanz der Konzentrationen vermutlich in sehr kurzer Zeit erreicht. Wenn die Ionen bei ihrer Erzeugung unter der Wirkung eines elektrischen Feldes stehen, so sind die Konzentrationen der Haufen in einer Entfernung ud von dem Punkte, an dem sie ihre Bewegung beginnen, von dem Drucke des Gases unabhängig; hier ist u irgendeine gegebene Konstante. Es wird erinnerlich sein, daß die Größe d die kleinste Strecke in einem Gase ist, auf welcher die einzelne Haufenart Chancen hat, gebildet zu werden, und daß diese Strecke vom Drucke abhängt. Es folgt daher, daß die Entfernung vom Ausgangspunkte der Ionen, innerhalb welcher die Konzentrationen der verschiedenen Haufen praktisch konstant werden, mit abnehmendem d gleichfalls abnimmt. Wenn diese Entfernung klein ist im Vergleich zu der Strecke, längs welcher die Geschwindigkeit gemessen wird, so ist die Verzögerung der Ionen gering. Nur bei niedrigen Drucken, wo d verhältnismäßig nicht sehr klein ist, wird daher diese Wirkung merklich. Dieses Ergebnis ist interessant im Zusammenhange mit Messungen der Geschwindigkeit von Ionen, bei denen ein elektrisches Wechselfeld zur Anwendung gelangt. Wenn die Ionen stabil sind, so ist das Gebiet, das sie unter dem Einflusse des Feldes durchlaufen, scharf definiert und ändert sich nicht mit der Zeit. Wenn sich dagegen die Größe der Haufen fortgesetzt verändert, so ist das durchlaufene Gebiet nicht scharf definiert. Jedes einzelne Ion macht nicht notwendig denselben Kreislauf der Haufenbildung durch; beispielsweise kann ein Haufen zweiter Ordnung beim Zusammenstoße mit einem Molekül zu einem Haufen dritter Ordnung werden, oder zu einem einfachen Ion, oder zu einem Haufen erster Ordnung, und mithin ist die mittlere Geschwindigkeit des einzelnen Ions nicht dieselbe. Aber die größte Verschiedenheit in der Geschwindigkeit, die zwischen zwei Ionen vorkommen kann, wird nur bei niedrigen Drucken ihrer Größe nach merklich werden. Die Wirkung hiervon wird darin bestehen, daß mit abnehmendem Drucke die Geschwindigkeit scheinbar zunehmen wird, weil die Geschwindigkeit des sich am schnellsten bewegenden Ions tatsächlich gemessen wird, und das ist denn auch beobachtet worden. Dieses Versuchsergebnis ist mithin ein Beweis für die unbeständige Natur der Ionen in einem Gase.

Wenn der Druck eines Gases niedrig ist und die Ionen unter dem Einflusse eines elektrischen Feldes stehen, so können die Bildung und der Zerfall der Haufen möglicherweise durch das Feld beeinflußt werden. Dies wird sicherlich dann der Fall sein, wenn die Geschwindigkeit, die das Feld einem Haufen erteilt, der Translationsgeschwindigkeit eines Moleküls vergleichbar ist, denn das wird zur Folge haben, daß die Heftigkeit eines Zusammenstoßes stark erhöht wird, und daß sich daher weniger Haufen von hoher Komplexität bilden. Das Feld kann auch die Wirkung haben, die teilweise Abtrennung eines einfachen Ions in einem Haufen von den mit ihm vereinigten Molekülen während eines Zusammenstoßes des Haufens zu vollenden. Wenn eine solche Wirkung vorhanden ist, so muß die mittlere Geschwindigkeit eines Ions per Einheit der elektrischen Feldstärke von der angewandten Feldstärke abhängig sein. Die Versuche, die über die Geschwindigkeit der Ionen ausgeführt worden sind, zeigen gelegentlich, daß sie innerhalb des Bereiches der angewandten Feldstärken von der Stärke des elektrischen Feldes unabhängig ist. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß dies für hohe Feldstärken, mit

denen bislang noch keine Versuche angestellt worden sind, nicht gilt.

Wir wollen uns nunmehr bemühen, einen Ausdruck für die Geschwindigkeit v eines stabilen Systems in einem Gase zu finden. Man hat eine Anzahl von Formeln auf Grund der Annahme entwickelt, daß ein Zusammenstoß die Vorgeschichte eines Ions auslöscht. Diese Annahme ist aber weit davon entfernt, den tatsächlichen Sachverhalt darzustellen. Das wird ohne weiteres aus der Betrachtung der Bewegung eines schweren Moleküls in einem leichten Gase erhellen. In diesem Falle wird das bewegte Molekül niemals durch einen Zusammenstoß zur Ruhe gebracht werden, denn die Wirkung der umgebenden Moleküle besteht darin, seine Geschwindigkeit intermittierend herabzumindern. Es ist aber schwierig, einen Ausdruck für die Geschwindigkeit zu formulieren, weil wir über die tatsächliche Natur eines Zusammenstoßes so wenig wissen. Den zuverlässigsten Ausdruck erhält man vielleicht, wenn man die Gleichung von Townsend für die Ionendiffusion mit der Gleichung von Maxwell für die Diffusion eines Gases in ein anderes vereinigt, wie dies von Sir J. J. Thomson geschehen ist[1]). Die Gleichung von Townsend lautet:

$$V = \frac{DNe}{p},$$

wo V die Geschwindigkeit eines Ions, D seinen Diffusionskoeffizienten, N die Anzahl der Moleküle im cm³, p ihren Druck und e die Ladung eines Ions bezeichnet. Maxwell betrachtete die Moleküle einfach als Kraftzentren und nahm an, daß die zwischen zwei Molekülen wirkende Kraft durch $\frac{B}{z^5}$ gegeben werde, wo B eine von der Natur der Moleküle abhängende Konstante und z der gegenseitige Abstand der Moleküle ist. Dieses Gesetz führte zu der Gleichung

$$D = \frac{p_1}{\varrho_1 \varrho_2 A} \left(\frac{p_2}{\frac{B}{|m_1 m_2 (m_1 + m_2)|}} \right)^{1/5} \frac{1}{p};$$

in dieser Gleichung bezeichnet D den Diffusionskoeffizienten eines Gases 1 gegen ein Gas 2, wenn die Partialdrucke der beiden Gase p_1 bzw. p_2 und ihre Dichten ϱ_1 bzw. ϱ_2 sind und m_1 bzw. m_2 ihre Molekulargewichte bezeichnen, und A ist eine Konstante. Wenn die Anzahl der Moleküle des Gases 1 klein ist im Vergleich zu jener der Moleküle des Gases 2, so haben wir

$$p = p_2.$$

Schreiben wir

$$\frac{p_1}{\varrho_1} = \frac{RT}{m_1}$$

und

$$\varrho_2 = \frac{p_2 m_2}{RT},$$

und kombinieren wir die Gleichungen miteinander, so erhalten wir:

$$V = \frac{e}{A} \frac{RT}{p_2 m_1 m_2} \left(\frac{1}{\frac{B}{|m_1 m_2 (m_1 + m_2)|}} \right)^{1/5},$$

wo wir $\frac{e}{A}$ gleich einer Konstanten K setzen können.

Wir wollen annehmen, daß die Bewegung eines Ions durch ein Gas durch die Anziehungskräfte zwischen dem Ion und den neutralen Molekülen geregelt wird. Dann können wir einen Ausdruck für B auf Grund der folgenden Betrachtungen erhalten: Die Anziehung, die eine Ladung e seitens eines kugelförmigen Elektrizitätsleiters erfährt, wird durch

$$\frac{e^2 a^2 (2f^2 - a^2)}{f^3 (f^2 - a^2)^2}$$

gegeben, wo f der Abstand der Ladung vom Mittelpunkte des Leiters und a der Halbmesser dieses Leiters ist. Ich habe einige Beweise dafür zutage gefördert, daß das Atom von kugelförmiger Gestalt ist, und wenn wir annehmen, daß es ein vollkommener Elektrizitätsleiter ist, so gibt dieser Ausdruck die Anziehung zwischen einer Ladung e und einem Atom. Wenn f groß ist gegenüber a, so wird der Ausdruck:

$$\frac{2 e^2 a^3}{f^5},$$

und die Anziehung ändert sich dann umgekehrt wie die fünfte Potenz der Trennungsstrecke zwischen Atom und Ladung, und die Maxwellsche Gleichung ist daher anwendbar. Wenn wir die Anziehung zwischen einem Ion und einem neutralen Molekül betrachten, so können wir die chemische Anziehung vernachlässigen, und die Anziehung wird dann durch

$$\frac{2 e^2 a^3}{f^5}$$

gegeben. Das Volumen eines Atoms, das proportional a^3 ist, ist nach Traube[1]) proportional $\sqrt{m}$, wo m das Atomgewicht ist, und daher ist B proportional $\sqrt{m}$ oder für den Fall eines Moleküls proportional $\Sigma\sqrt{m}$. Die Gleichung für die Geschwindigkeit wird nunmehr:

$$V = K_2 \frac{TR}{m_2 p_2} \left(\frac{|m_2 (m_1 + m_2)|}{m_1 \Sigma \sqrt{m}} \right)^{1/5},$$

wo K_2 eine Konstante ist.

Wenn das Ion und das neutrale Molekül in

1) Proc. Cambridge Phil. Soc. **15** (4), 375.

1) Diese Zeitschr. **10**, 667, 1909.

einem Gase dieselbe Masse haben, so wird die Geschwindigkeit:

$$\frac{K_2 R T}{p_2 m_2^{1/2}} \frac{1{,}45}{(\Sigma \sqrt{m})^{1/2}}.$$

Wenn die Masse des Ions gegenüber jener des neutralen Moleküls groß ist, so wird die Geschwindigkeit:

$$\frac{K_2 R T}{p_2 m_2^{1/2}} \frac{1}{(\Sigma \sqrt{m})^{1/2}}.$$

Die Geschwindigkeit des stabilen Ions hängt mithin sehr wenig von seiner Masse ab, wenn diese größer ist als die eines Moleküls des Gases, durch das sich das Ion bewegt. Wir haben gesehen, daß die Wirkung der Veränderung in der Haufenbildung des Ions darin besteht, die mittleren Geschwindigkeiten zweier verschiedener Ionengattungen der Größe nach einander näher zu bringen als die der einfachen Ionen. Die mittleren Geschwindigkeiten zweier Ionen, bei denen die Massen ihrer Kernionen nicht kleiner sind als die eines neutralen Moleküls, können daher praktisch dieselben sein.

Dieses Ergebnis ist interessant im Zusammenhange mit einigen Versuchen von A. Blanc[1]) und von Wellish[2]) über die Geschwindigkeit von Ionen in verschiedenen Gasen. Beide Forscher haben gefunden, daß das aus einem Molekül gebildete positive Ion durch ein Gas mit Molekülen von geringerer Masse mit derselben Geschwindigkeit hindurchgeht wie ein Ion, das aus einem der Moleküle des Gases gebildet ist. Wellish erklärt diese Ergebnisse durch die Annahme, daß während des Zusammenstoßes eine Übertragung der elektrischen Ladung von einem Molekül auf ein anderes stattfindet, so daß wir es im Durchschnitt mit derselben Art von Kernen zu tun haben. Es scheint indessen, daß dieses Ergebnis auch auf dem dargelegten Wege herbeigeführt werden kann. Alles zusammengenommen, folgt, daß die Ergebnisse über die Geschwindigkeiten von Ionen nicht mit Sicherheit zu deuten sind, da wir es mit einer statistischen Wirkung zu tun haben.

Wenn das freie Ion kleiner ist als das neutrale Molekül des Gases, wie es beim negativen Ion der Fall ist, so wird die Geschwindigkeit durch die Gleichung

$$V = \frac{K_2 R T}{p_2 m_1^{1/2}} \frac{1}{(\Sigma \sqrt{m})^{1/2}}$$

gegeben, wo m_1 die Masse des Ions ist. Die Geschwindigkeit des Ions ändert sich in diesem Falle viel stärker mit seiner Masse, als wenn seine Masse größer ist als die eines Moleküls des umgebenden Gases. Aber die mittlere Geschwindigkeit eines Ionenhaufens hängt wahrscheinlich nicht sehr von der Masse des freien Ions oder des einfachen Haufens ab, wie es der Fall ist, wenn die freien Ionen eine größere Masse haben als ein neutrales Molekül. Die Änderung der potentiellen Energie bei der Bildung eines Haufens ist nämlich wahrscheinlich im ersteren Falle größer als im letzteren, und die Lebensdauer eines freien Ions nimmt mithin mit seiner Masse zu, oder je größer die Geschwindigkeit eines Ions ist, um so kürzer ist seine Lebensdauer. Im großen ganzen mögen daher die mittleren Geschwindigkeiten zweier verschiedener Ionen, deren Kerne an Masse kleiner sind als ein Molekül des Gases, durch das sie hindurchgehen, sich nicht mehr voneinander unterscheiden als die Geschwindigkeiten zweier Ionen, deren Kerne eine größere Masse haben als ein Molekül des Gases. Indessen würde sich ein Geschwindigkeitsunterschied, sofern ein solcher vorhanden ist, im ersteren Falle leichter bemerkbar machen als im letzteren. Anscheinend hat man bislang noch keine Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob die Geschwindigkeit eines Ions von der Masse seiner Kerne abhängig ist, wenn diese eine viel kleinere Masse haben als ein Molekül des umgebenden Gases.

Die Gleichung für die Geschwindigkeit eines stabilen Ions lehrt, daß sich bei konstant gehaltener Temperatur die Geschwindigkeit umgekehrt wie der Druck ändert, ein Ergebnis, das wir an einer früheren Stelle dieser Arbeit angenommen hatten.

Die Gleichung läßt sich auch in der Form

$$V = \frac{K}{\varrho_2} \left| \frac{m_2 (m_1 + m_2)}{m_1 B} \right|^{1/2}$$

schreiben. Wir sehen also, daß bei konstant gehaltener Dichte des Gases die Geschwindigkeit von der Temperatur unabhängig ist. Die Änderung der mittleren Geschwindigkeit eines Ions mit der Temperatur, die Philips beobachtet hat, als er fand, daß die Geschwindigkeit angenähert proportional der Temperatur ist, muß auf der Änderung der in der Gleichung für die mittlere Geschwindigkeit eines Ions auftretenden Größen H_1, H_2, ... mit der Temperatur beruhen.

(Nach den Korrekturbogen für Proc. Cambridge Phil. Soc. aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 14. August 1911.)

1) C. R. **147**, 39—42, 1908.
2) Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 500—517, 1909.

Über die Beeinflussung der Absorption des Natriumdampfes durch neutrale Gase.

Von Karl Fredenhagen.

In früheren Arbeiten[1]) über die Emissionsursachen der Alkalihauptserien habe ich festgestellt, daß die Emission keine eindeutige Funktion der Flammentemperatur noch auch der Konzentration des freien Alkalidampfes in den Flammen ist. Ich zeigte, daß die Temperatur einer reinen Chlorwasserstofflamme höher ist als die einer gewöhnlichen Bunsenflamme, und daß die Konzentration der durch Temperaturdissoziation aus ihren Verbindungen frei gewordenen Alkalidämpfe in der Chlorwasserstofflamme nicht kleiner, sondern eher größer ist, als in einer in gleicher Weise mit Alkalisalzen beschickten Bunsenflamme. Da die Alkalimetalle aber trotzdem nur in den Sauerstoffflammen, nicht aber in der Chlorwasserstofflamme die Emission ihrer Hauptserielinien bewirken, so folgt hieraus, daß die Emissionsursache dieser Linien weder eine eindeutige Funktion der Temperatur noch der Konzentration der freien Alkalidämpfe sein kann.

Es war nun weiter die Ansicht vertreten worden, daß zwischen der Lichtemission und der Ionisation ein direkter Zusammenhang bestünde. Um die Berechtigung dieser Ansicht zu prüfen, untersuchte ich die Leitfähigkeit und zugleich das Leuchtvermögen, welche der Chlorwasserstoffflamme und der gewöhnlichen Wasserstoffflamme durch Einführen von Alkalisalzen erteilt wird. Ich fand das Leitvermögen beider von gleicher Größenordnung, woraus man auf eine nahezu gleiche Konzentration der Ionen in beiden Flammen schließen kann. Da die Alkalimetalle aber nur in der Sauerstoffflamme zur Emission ihrer Hauptserielinien erregt werden, so folgt hieraus, daß auch zwischen Ionisation und Emission kein eindeutiger Zusammenhang bestehen kann.

Diese Versuche ergaben somit, daß sowohl die Temperatur, wie die Konzentration der freien Alkalidämpfe, als auch die der Alkaliionen in beiden Flammenarten praktisch identisch waren. Aus dem trotzdem verschiedenen Verhalten beider Flammen bezüglich der Emission folgt somit weiter, daß es sich bei der Emission der Alkalihauptserielinien nicht um eine Substanzstrahlung handeln kann, sondern daß der Emissionsvorgang ein solcher sein muß, bei dem Sauerstoff und Chlor in verschiedener Weise beteiligt sind.

Ich habe seinerzeit aus diesen und einer Reihe von anderen Versuchen, auf die ich hier nicht eingehen möchte, den Schluß gezogen, daß der Emissionsvorgang an eine direkte Wechselwirkung zwischen Natrium und Sauerstoff gebunden sei, und daß die Alkalihauptserien bei der Vereinigung der Alkalimetalle mit Sauerstoff emittiert würden. In neuester Zeit haben nun Franck und Pringsheim[1]) eine andere und wohl zutreffendere Erklärung des verschiedenen Verhaltens der beiden Flammenarten gegeben. Diese durch Versuche von Gehlhoff[2]) schon vorbereitete Erklärung geht dahin, daß die Emission der Alkalihauptserielinien bei einer Wechselwirkung von Atomen oder Molekülen der Alkalidämpfe mit negativen Elektronen erfolgt, und daß die Konzentration der freien Elektronen in der Chlorflamme sehr klein, in der Sauerstoffflamme dagegen groß sei.

Ich möchte nun in folgendem einige Versuche mitteilen, deren Resultate ich schon an anderer Stelle[3]) publizierte und welche schon im April dieses Jahres abgeschlossen wurden. Bei quantitativer Durchführung, die mir bisher noch nicht möglich war, dürften die Versuche geeignet sein, auf den Strahlungsmechanismus der Alkalihauptserielinien weiteres Licht zu werfen. Die Versuche wurden angestellt, um zu prüfen, ob die Absorption des Natriumdampfes vergrößert wird, wenn die Konzentration des Sauerstoffs eine Vergrößerung erfährt, wie ich es auf Grund der früher von mir vertretenen Ansicht erwarten mußte. Die Versuche führten zu dem Ergebnis, daß das Absorptionsvermögen des Natriumdampfes, durch alle bezüglich dieser Wirkung untersuchten Gase, nämlich H_2, N_2, CO_2 und He sehr stark, und zwar nach meinen vorläufigen Versuchen in einem der Größenordnung nach gleichem Maße erhöht wird. Diese Wirkung von zum Teil chemisch völlig neutralen Gasen ist durch die von mir früher vertretene Auffassung nicht erklärbar. Genaue quantitative Messungen, welche ich durchzuführen beabsichtige, werden wahrscheinlich geeignet sein, auf den Absorptionsmechanismus weiteres Licht zu werfen. Bei den Versuchen habe ich einmal die Veränderung der Intensität der Absorptionslinien und dann die Änderung des Brechungskoeffizienten in der Nähe der D-Linien untersucht, welche durch die genannten Gase hervorgerufen wird.

Die Absorptionsversuche wurden in der in Fig. 1 skizzierten Anordnung ausgeführt. Ein unten abgeschmolzenes, ca. 2 cm weites Glasrohr

1) Ann. d. Phys. **20**, 133, 1906; Verh. d. D. physik. Ges. **9**, 394, 1907; diese Zeitschr. **8**, 404, 1907.

1) Verh. d. D. physik. Ges. **13**, 328, 1911.
2) Verh. d. D. physik. Ges. **12**, 492, 1910; **13**, 183 u. 266, 1911.
3) Anmerkung während der Korrektur: siehe auch Füchtbauer, diese Zeitschr. **12**, 722, 1911.

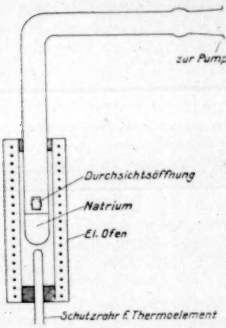


Fig. 1.

war etwa 2 cm hoch mit metallischem Natrium gefüllt und durch einen Schliff mit einer Pumpe, einem Mac Leod und verschiedenen Gasreservoiren verbunden. Das Natriumrohr konnte, wie in der Figur dargestellt, durch einen elektrischen Ofen erhitzt werden. Etwa $^1/_2$ cm über dem Niveau des geschmolzenen Natriums hatte der Ofen eine kleine viereckige Öffnung, durch welche die Absorption des Natriumdampfes beobachtet werden konnte. Es zeigte sich, daß bei gutem Vakuum von unter 0,001 mm die *D*-Linien nur als ganz feine schmale Linien erkennbar waren, auch wenn die Temperatur bis auf über 400° gesteigert wurde. Bei schlechterem Vakuum von etwa 0,01 bis 0,1 mm waren die *D*-Linien dagegen schon bei viel tieferen Temperaturen als breite, dunkle Streifen erkennbar. Das Gas wurde durch ganz feine Kapillaren sehr langsam zugelassen, und es war deutlich erkennbar, daß mit der Erhöhung der Konzentration der zugesetzten Gase die Intensität und auch die Breite der Absorptionslinien zunahm. Wurde die Konzentration der Gase nicht geändert, so trat auch keine Änderung in dem Aussehen der Absorptionslinien ein, was zugleich bewies, daß die Konzentration des Natriumdampfes selbst durch das Hinzuströmen des Gases nicht geändert wurde. Es war dies ja auch bei der gewählten Versuchsanordnung zu erwarten; denn die Beobachtungszone befand sich sehr nahe an dem Niveau des geschmolzenen Natriums. Wurde zum Schluß wieder abgepumpt, so zeigten die Absorptionslinien immer wieder das Aussehen, das sie vorher gehabt hatten.

Eine Erscheinung möchte ich noch erwähnen, welche bei diesen Versuchen beobachtet wurde. Es zeigte sich nämlich, daß bei höherem Gasdruck sich an den Stellen, an denen der Lichtstrahl das Glas durchsetzte, das Natriummetall in sehr kleinen Tröpfchen auf den Glaswandungen absetzte und das Gesichtsfeld verdunkelte. Wurde abgepumpt, so verschwand dieser Beschlag, ohne daß die Temperatur geändert wurde. Diese Erscheinung soll weiter untersucht werden.

Ein Spektrograph stand mir leider nicht zur Verfügung, so daß ich die Versuche nicht quantitativ gestalten konnte. Ich ging deshalb zu Versuchen anderer Art über, indem ich festzustellen suchte, wie der Brechungskoeffizient in der Nähe der *D*-Linien durch neutrale Gase beeinflußt wird. Ich benutzte hierzu ein Zeißsches Interferometer, wie es kürzlich in dieser Zeitschrift beschrieben wurde, und welches Herr Geheimrat Wiener mir freundlichst zur Verfügung stellte. Fig. 2 stellt einen Schnitt durch

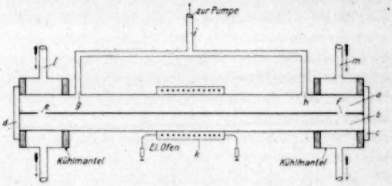


Fig. 2.

die Anordnung der Absorptionsrohre dar. *a* und *b* sind zwei viereckige, gleichlange Messingrohre, welche an den Enden gemeinsam durch planparallele Glasplatten — *c* und *d* — verschlossen sind. Beide Rohre kommunizieren miteinander durch die Öffnungen *e* und *f*. Von dem Rohr *a* führt durch die Öffnungen *g* und *h* das Rohr *i* zur Pumpe, zum Mac Leod und zu den Gasreservoiren, welche durch feine Kapillaren angeschlossen waren. Die Mitte der Rohre konnte durch einen elektrischen Ofen geheizt werden. An den Enden befanden sich die Kühlgefäße *l* und *m*, durch welche dauernd Wasser strömte. Vor Beginn des Versuchs wurde in die Mitte des Rohres *b* ein Stückchen Natrium gebracht. Nach dem Anheizen destillierte das Natrium von der heißeren Rohrmitte zu den kälteren Partien der Rohrenden und kondensierte sich hier. Bei konstant gewordenen Temperaturverhältnissen stellte sich hierbei ein während langer Zeit konstantes Diffusionsgefälle des Natriumdampfes her, es trat also ein stationärer Zustand ein, während dessen keine Verrückung der Streifen erfolgte.

Es mußte nun zunächst untersucht werden, ob durch das Zulassen der Gase etwa dadurch eine Verrückung der Streifen bewirkt wurde, daß während des Einströmens der Gase ihre Dichte in den beiden Vergleichsrohren trotz der vorhandenen Verbindungen merklich verschieden war.

Dies geschah, indem die Versuchsanordnung zunächst geprüft wurde, ohne daß sich in dem einen Seitenrohr zunächst Natrium befand. Die Gase strömten durch sehr enge Kapillaren außerordentlich langsam zu, und es zeigte sich, daß auch während des Zuströmens der Gase keine Verrückung der Streifen eintrat. Bei den Versuchen, in denen sich das Natrium im Rohr befand, lag nun die Sache noch insofern anders, als es möglich war, daß durch die hinzuströmenden Gase der Natriumdampf von den Enden zur Mitte zusammengedrückt wurde, und daß hierdurch während der Dauer des Hinzuströmens eine Änderung in der Dichte des Natriumdampfes selbst bewirkt wurde. Da die Gase außerordentlich langsam hinzuströmten, war ein solcher Fehler zwar wenig wahrscheinlich, aber es wurde doch noch durch einen besonderen Versuch festgestellt, daß diese Fehlerquelle überhaupt nicht vorhanden war. Es wurden nämlich Beobachtungen mit der grünen Quecksilberlinie gemacht, für welche sich der Natriumdampf normal verhält, und es zeigte sich, daß die grünen Interferenzstreifen beim Einströmen der Gase auch dann keine Verschiebung zeigten, wenn Natriumdampf in dem einen Rohr vorhanden war.

Die eigentlichen Versuche wurden nun mit der gelben Heliumlinie bei einer Temperatur von etwa 400° angestellt, welche in der Rohrmitte durch ein Thermoelement bestimmt wurde. Wurde nun der Druck der fremden Gase in dem Versuchsrohr langsam erhöht, so begannen die Streifen langsam durch das Gesichtsfeld zu wandern, und zwar in der Richtung, welche einer geringeren Dichte des Mediums in dem Rohr entsprach, in dem sich das Natrium befand. Dies ist wohl so zu deuten, daß bei dem Zutritt der Gase in dem Natriumdampf die Zahl der absorbierenden Teilchen erhöht wird. Bei einer Erhöhung des Vakuums von etwa 0,005 mm auf etwa 0,05 mm wanderten rund 60 Streifen durch das Gesichtsfeld. Bei Verwendung des gelben Quecksilberlichtes als Lichtquelle trat bei gleicher Temperatur und gleicher Änderung des Druckes eine Wanderung um etwa 15 Streifen ein. Im grünen Quecksilberlicht wanderten die Streifen, wie schon erwähnt, überhaupt nicht. Ein genaues Zählen der Streifen war nicht möglich, weil der Apparat in der benutzten Anordnung keine Nullmarke zu verwenden gestattete. Für die normale Anwendung des Apparates verwendet man außer den die beiden auch bei dieser Anordnung vorhandenen Absorptionsrohre durchsetzenden Strahlen noch zwei durch die Luft oder ein anderes sich nicht änderndes Medium hindurchgehenden Strahlen, welche oberhalb der beiden Absorptionsrohre hinweggehen, und im Gesichtsfeld eine unverrückbare Streifeneinstellung geben. Bei meiner Versuchsanordnung mußte um die beiden Absorptionsrohre ein Ofen herumgewickelt werden, und dann war es notwendig, an den Enden die Kühlgefäße anzubringen. Hierdurch wurde der Weg für die sonst zur Markierung des Nullpunktes dienenden Strahlen versperrt.

Diese Versuche zeigen somit, daß durch Hinzufügen von neutralen Gasen die Zahl der absorbierenden Teilchen im Natriumdampf wesentlich vergrößert wird, und es sei hier daran erinnert, daß ich an anderer Stelle[1]) gezeigt habe, daß die Tendenz zur Ionenbildung in Natriumdampf durch neutrale Gase ebenfalls stark vergrößert wird. Es ist also anzunehmen, daß zwischen den Vorgängen, welche die Ionisation und die Absorption bewirken, Zusammenhänge bestehen.

Ich beabsichtige die Versuche mit einer anderen Versuchsanordnung zu wiederholen, und alsdann quantitativ festzustellen, nach welchen Gesetzen die Veränderung des Brechungskoeffizienten für die verschiedenen Wellenbereiche durch Hinzufügen der verschiedenen Gase erfolgt, und wie die Abhängigkeit von den wechselnden Konzentrationen des Natriumdampfes und der hinzugefügten Gase darzustellen ist. Es scheint mir, daß die quantitative Durchführung dieser Messungen weitere Aufklärung über den Absorptionsmechanismus der Hauptserielinien ergeben wird.

1) Diese Zeitschr. **12**, 398, 1911.

Breslau, August 1911.

(Eingegangen 16. August 1911.)

Das magnetische Verhalten im Magnetfeld hergestellter elektrolytischer Eisenschichten.

Von R. Gans.

Maurain[1]) hat die Magnetisierungskurve von Eisenschichten aufgenommen, die in einem Magnetfeld elektrolytisch niedergeschlagen waren, und hat gefunden, daß die Form der Kurve wesentlich anders war, als wenn das Magnetfeld bei der Elektrolyse nicht wirkte, und zwar war der Unterschied der, daß jene Schichten eine Magnetisierungskurve gaben, die durch den fast senkrechten Abfall an der Stelle des Koerzitivfeldes gekennzeichnet waren (vgl. Fig. 1), während diese der gewöhnlichen Magnetisierungskurve des Eisens glichen.

Da nun Weiß[2]) festgestellt hat, daß der

1) Maurain, C. R. **131**, 410, 880, 1900; Journ. d. phys. (3) 10, 123, 1901; Eclair. électrique **26**, 212, 1901.
2) P. Weiß, Bull. des séances de la Soc. Franç. de Phys. 1907, S. 9.

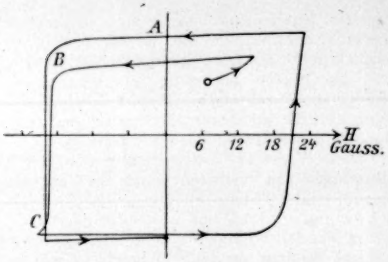


Fig. 1.

Pyrrhotin für Felder, die in einer bestimmten Richtung wirken — in der sogenannten Richtung der leichten Magnetisierbarkeit —, Hysteresiskurven gibt, die der in Fig. 1 dargestellten sehr ähnlich sind, so lag die Vermutung nahe, daß durch ein Magnetfeld die Elementarkomplexe des Eisens in statu nascendi sich richten, und daß so ein magnetischer Kristall entsteht.

Um diese Vermutung zu prüfen, beschloß ich, die Maurainschen Versuche zunächst zu wiederholen. Da ich aber vor Beginn der Experimente auf dem Königsberger Naturforschertag hörte, daß Professor Kaufmann dabei war, die Maurainschen Versuche nachzumachen, so stand ich davon ab und ging zu einer Anordnung über, die mir eine unmittelbare Antwort auf die Frage geben mußte, ob im Magnetfelde hergestelltes Eisen magnetisch anisotrop ist oder nicht.

Inzwischen haben die Herren Kaufmann und Meier[1]) ihre Experimente abgeschlossen, aus denen es sich ergab, daß nicht das Magnetfeld, wie Maurain meinte, sondern der okkludierte Wasserstoff und das Innehalten gewisser Bedingungen bei der Herstellung der Lösungen und bei der Elektrolyse die Ursache der merkwürdigen Magnetisierungskurven waren.

Wenn ich trotzdem meine Resultate der Öffentlichkeit übergebe, so geschieht das einmal deshalb, weil bei meiner Versuchsanordnung wesentlich stärkere Felder anwendbar waren, als die, auf welche sowohl Maurain als auch Kaufmann und Meier sich beschränken mußten, zweitens weil ich direkt die Anisotropie der hergestellten Schichten untersuchte, und drittens, weil ich durch eine ganz andere Methode zu demselben Resultat geführt wurde, wie die Herren Kaufmann und Meier, nämlich daß ein starkes Magnetfeld bei der Elektrolyse zwar einen Einfluß auf den momentanen magnetischen Zustand des Eisens, aber nicht auf seine magnetischen Eigenschaften hat.

Die Herstellung der Eisenschichten. Die Lösungen wurden genau nach dem Rezept von Kaufmann und Meier hergestellt und auch während der Elektrolyse behandelt (NH_3-Zusatz). Durch eine briefliche Mitteilung des Herrn Kaufmann und durch die Zusendung der Fahnenabzüge war ich schon vor der Publikation der Arbeit zur Kenntnis dieser wichtigen Angaben gelangt.

Die Lösung befand sich in einem Glastrog von 55 mm Höhe, 35 mm lichter Länge, 10 mm lichter Breite (Leyboldsches Absorptionsgefäß). Die Anode bildete ein Platinblech von 10 mm Breite, die also genau in den Trog paßte, Kathode war eine Kreisscheibe aus Messing von 9 mm Durchmesser. Damit aber die Stromdichte gleichförmig war, war die Kreisplatte in ein rechteckiges Messingblech von 10 mm Breite (vgl. Fig. 2) eingepaßt, so daß dieses Blech auf die

Fig. 2.

Stromlinien ganz analog wirken mußte wie ein Schutzring auf die elektrischen Kraftlinien eines geladenen Kondensators.

Es wurde mit großer Sorgfalt darauf geachtet, daß das mit Schmirgel polierte und mit konzentrierter Sodalösung und destilliertem Wasser gereinigte Messingblech überall vollkommen benetzt wurde, denn nur bei absoluter Sauberkeit war eine Garantie dafür vorhanden, daß die Eisenschicht überall gleich dick war.

Die Stromstärke war stets 0,020 Amp., und ich ließ den Strom 2 Stunden lang durch den Elektrolyten gehen. Die hierbei abgeschiedene Menge Eisen wurde durch Wägung in vier Fällen bestimmt, und es ergab sich 17,8, 17,9, 20,0, 17,0, also im Mittel 18,2 mg. Da die Fläche der Schicht $10 \times 50\ mm^2$ war und wir das spezifische Gewicht des Eisens zu 7,8 annehmen können, so folgt, daß die Dicke der Schicht $4{,}67 \cdot 10^{-3}$ mm war.

Daß nur 18,2 mg Eisen abgeschieden waren anstatt 28 mg, wie das Faradaysche Gesetz es verlangen würde, lag daran, daß sich etwas Wasserstoff an der Kathode mit entwickelte, und daß außerdem das Eisen von der Lösung angegriffen wurde.

Die Elektrolyse konnte außerhalb eines Magnetfeldes oder zwischen den Polen eines Ruhmkorffschen Elektromagneten vor sich gehen, dessen Polschuhe kreisförmige Stirn-

1) W. Kaufmann u. Meier, diese Zeitschr. **12**, 513, 1911.

flächen von 30 mm Durchmesser und einen Abstand von 17 mm hatten. Das nach der ballistischen Methode gemessene Feld betrug stets ca. 2000 Gauß. Der Trog war so zwischen die Pole gestellt, daß die vertikale Kreisplatte in der Mitte des horizontal gerichteten Feldes sich befand und parallel den Kraftlinien des Feldes orientiert war. Die horizontale Richtung, also die Richtung des Magnetfeldes, war auf der Rückseite der Kreisplatte markiert, so daß sie später stets identifiziert werden konnte.

Die magnetische Untersuchung.

Bringt man eine Kreisplatte aus ferromagnetischem Material, von dem wir annehmen wollen, es sei in magnetischer Beziehung anisotrop nach der Art des Pyrrhotin in seiner magnetischen Ebene, in ein Magnetfeld $\mathfrak{H}$, das den Winkel α mit der ausgezeichneten Richtung x der Platte (in unserem Falle mit der Richtung, in der das Feld bei der Elektrolyse gewirkt hat) bildet, so entsteht eine Magnetisierung $\mathfrak{M}$, die nicht in die Richtung von $\mathfrak{H}$ fällt, sondern den Winkel φ

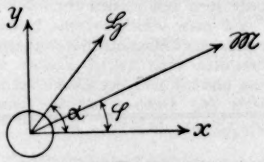


Fig. 3.

mit der x-Richtung einschließt, und es wird die erregende Kraft $\mathfrak{K}$ im Innern der Schicht sich aus dem Felde $\mathfrak{H}$ und dem molekularen Felde, das von der Struktur abhängig ist, zusammensetzen[1]).

Das molekulare Feld hat nun die Komponenten $N_1\mathfrak{M}_x$ resp. $N_2\mathfrak{M}_y$, wo N_1 und N_2 Materialkonstanten sind, also hat $\mathfrak{K}$ die Komponenten

$$\begin{aligned}\mathfrak{K}_x &= \mathfrak{H}_x + N_1\mathfrak{M}_x \\ \mathfrak{K}_y &= \mathfrak{H}_y + N_2\mathfrak{M}_y,\end{aligned} \qquad (1)$$

und die Magnetisierung $\mathfrak{M}$ hat immer denselben Wert M, nämlich den Sättigungswert und die Richtung von $\mathfrak{K}$, wenn der absolute Betrag H des Feldes $\mathfrak{H}$ groß genug ist, also ist

$$\frac{\mathfrak{H}_x + N_1\mathfrak{M}_x}{\mathfrak{M}_x} = \frac{\mathfrak{H}_y + N_2\mathfrak{M}_y}{\mathfrak{M}_y} \qquad (2)$$

Hieraus folgt

$$HM\sin(\alpha-\varphi) = (N_1 - N_2)\frac{M^2}{2}\sin 2\varphi. \qquad (3)$$

Das Drehmoment $\mathfrak{N}$ ist aber $HM\sin(\alpha-\varphi)\cdot V$, wenn V das Volumen der Schicht bedeutet, und hat die Tendenz, den Winkel zwischen $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{H}$ zu verkleinern, d. h. nach Formel (3) beträgt dasselbe

$$\mathfrak{N} = (N_1 - N_2)\frac{M^2}{2}V\sin 2\varphi \qquad (4)$$

Es ist also Null, wenn $N_1 = N_2$, d. h. wenn der Körper isotrop ist. $N_1 - N_2$ können wir also direkt als Maß der Anisotropie ansehen.

Zur Bestimmung des Drehmoments wurde eine Versuchsanordnung gewählt, die der von Weiß[1]) bei der Untersuchung des Pyrrhotin angewandten nachgebildet ist.

Zwischen den Polen eines Ruhmkorffschen Elektromagneten NS (Fig. 4) befand sich die

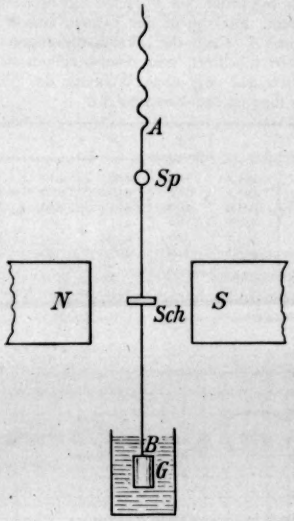


Fig. 4.

Kreisscheibe *Sch* mit horizontaler Ebene. Sie war konzentrisch an einer Aufhängung befestigt, die aus einem vertikalen Kupferdraht AB bestand. Oben an demselben war eine Bronzefeder, unten ein Gewicht G, das in ein Glas mit Glyzerin tauchte, um das System zu stabilisieren und zu dämpfen. An dem Kupferdraht war ferner ein Spiegel *Sp* befestigt, mit dessen Hilfe Drehungen des Systems mittels Fernrohrs und Skala beobachtet werden konnten.

Da es darauf ankam, ein möglichst gleichförmiges Feld zu erzeugen, so waren zu der Beobachtung der Drehmomente andere Polschuhe

1) Vgl. P. Weiß, Bull. des séances de la Soc. franç. de Phys. 1907.

1) P. Weiß, Journ. de phys. (4) **4**, 479, 1905.

gewählt als die, welche bei der Erzeugung der Eisenschichten zur Verwendung kamen. Sie hatten kreisförmige Stirnflächen von 85 mm Durchmesser und einen Abstand von ca. 26 mm. Das Feld war 1250 Gauß stark und erwies sich als ausreichend für die Gültigkeit der oben angestellten Überlegungen, d. h. es war hinreichend Sättigung eingetreten.

Der Elektromagnet stand auf einem Drehtisch mit vertikaler Drehachse, und ihm konnte jedes Azimut gegeben werden, das an einem Teilkreise ablesbar war. Die Aufhängung mit der Kreisscheibe dagegen war mit Hilfe eines Stativs an einer Wandkonsole befestigt.

Im folgenden sei zunächst ein Meßergebnis mitgeteilt. Für die in der Tabelle angegebenen Azimute A sind die Skalenablesungen e im Fernrohr tabelliert, und zwar beziehen sich die Angaben auf eine ohne Wirkung des Magnetfeldes hergestellte Eisenschicht.

A	e	A	e	A	e
0	495,2	120	449,5	240	490,0
20	497,1	140	451,0	260	477,8
40	501,0	160	464,5	280	462,0
60	490,6	180	491,0	300	454,0
80	475,5	200	493,7	320	455,2
100	459,8	220	498,5	340	468,6

Diese Beobachtungen sind graphisch in Fig. 5 dargestellt.

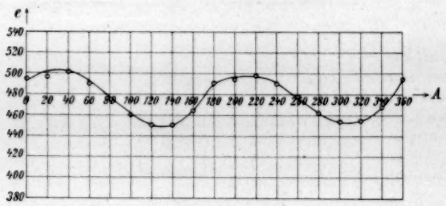


Fig. 5.

Wie man deutlich erkennt, ist schon bei der außerhalb des Magnetfeldes hergestellten Eisenschicht ein Drehmoment vorhanden, und zwar sucht dasselbe die bei der Elektrolyse horizontale Richtung senkrecht zum Feld zu stellen.

Nun wäre es falsch, aus jedem Drehmoment auf eine Anisotropie zu schließen, denn jede Inkonstanz der Schichtdicke, hervorgerufen etwa durch eine kleine Ungleichförmigkeit der Stromdichte oder die kleinste Verunreinigung der Kathode, würde ebenso wirken.

Deshalb schien es erwünscht, näheren Aufschluß über die Stärke der scheinbaren Anisotropie zu erhalten, und diesen habe ich mir folgendermaßen verschafft.

Ich stellte mir aus Messingblech eine Ellipse her, die ich zuerst roh feilte und schließlich genau auf die richtige Form brachte, indem ich eine ähnliche Ellipse in stark vergrößertem Maßstabe auf Koordinatenpapier zeichnete und die Messingellipse mit Hilfe der Projektionslampe auf diese projizierte. So wurden die Fehler festgestellt und mit einer feinen Feile korrigiert, und ich erhielt eine recht genaue Ellipse mit den Achsen $2a = 10{,}27$ mm, $2b = 7{,}93$ mm.

Diese Ellipse wurde in ein als Schutzblech fungierendes Messingblech eingepaßt (Fig. 6),

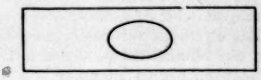


Fig. 6.

genau wie die Kreisplatte, und als Kathode in einen Trog gebracht, der dem oben erwähnten elektrolytischen Gefäß genau gleich war. Dieser Trog wurde stets mit in den Stromkreis eingeschaltet, und man erhielt so eine Eisenschicht, die außerhalb eines Magnetfeldes hergestellt war.

Ordnet man eine solche Ellipse mit den Achsen $2a$ und $2b$ und der Dicke $2c$ in einem Magnetfelde H_0 drehbar um die durch den Ellipsenmittelpunkt gehende, auf der Ellipsenfläche senkrechte Achse an, so wirkt ein Drehmoment, das sich so berechnen läßt, als wenn der elliptische Zylinder ein Ellipsoid mit den Halbachsen a, b, c wäre.

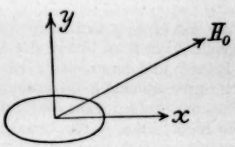


Fig. 6 a.

Seien die Entmagnetisierungskoeffizienten des Ellipsoids für Felder, die parallel der größten bezw. mittleren Achse verlaufen, N_1' bezw. N_2', so ist, wenn wir die größte Achse zur x-Achse, die mittlere zur y-Achse wählen,

$$\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_{0x} - N_1'\mathfrak{M}_x, \qquad \mathfrak{H}_y = \mathfrak{H}_{0y} - N_2'\mathfrak{M}_y, \tag{5}$$

und da, wenn $\mathfrak{H}_0$ groß genug ist, $\mathfrak{M}$ in die Richtung von $\mathfrak{H}$ fällt, so gelten dieselben Gleichungen (1) bis (4) für die Ellipse, nur daß $\mathfrak{K}$

durch $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{H}$ durch $\mathfrak{H}_0$, N_1 und N_2 durch N_1' und N_2' ersetzt werden müssen.

So wird das Drehmoment (vergl. (4))

$$\mathfrak{R}' = (N_1' - N_2')\frac{M^2}{2} V' \sin 2\varphi. \qquad (6)$$

Eine isotrope elliptische Platte verhält sich also, was die ponderomotorischen Kräfte im Magnetfelde anbetrifft, wie eine kreisförmige Platte aus anisotropem Material, und der Vergleich von (4) und (6) ergibt

$$N_1 - N_2 = (N_1' - N_2')\frac{V'}{V}\frac{\mathfrak{R}}{\mathfrak{R}'}. \qquad (7)$$

$N_1 - N_2$, das Maß für die Größe der Anisotropie ist also angebbar durch Beobachtung der Drehmomente $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{R}'$, da die Entmagnetisierungskoeffizienten N_1' und N_2' des Ellipsoids aus seinen Dimensionen berechenbar sind.

Es ist nämlich[1])

$$N_1' = 2\pi \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t)\sqrt{(1+t)\left(1+\frac{a^2}{b^2}t\right)\left(1+\frac{a^2}{c^2}t\right)}},$$

$$N_2' = 2\pi \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t)\sqrt{(1+t)\left(1+\frac{b^2}{c^2}t\right)\left(1+\frac{b^2}{a^2}t\right)}}. \qquad (8)$$

Ist $\frac{a-b}{a}$ so klein, daß wir die höheren Potenzen dieser Größe vernachlässigen können, und c unendlich klein gegen a und b, so wird genähert

$$N_2' - N_1' = \frac{3}{2}\pi^2 \frac{c}{a}\frac{a-b}{a}, \qquad (9)$$

und zwar genügt uns die hiermit erreichte Approximation, da es uns viel mehr auf die Größenordnung als auf den genauen Wert der Anisotropie ankommt.

Da $2a = 10{,}27$; $2b = 7{,}93$, $2c = 0{,}00467$ ist, so folgt aus (9)

$$N_2' - N_1' = 0{,}00153. \qquad (10)$$

In den folgenden Tabellen und Diagrammen sind einige Beobachtungsresultate niedergelegt.

Diese Beobachtungen sind in den Figuren 7 bis 10 graphisch dargestellt. Wir sehen, daß schon die Vergleichsversuche, die mit den Ellipsen angestellt sind, keine konstanten Resultate ergeben haben. Daran mögen Inhomogenitäten der Schicht, die Veränderlichkeit der Eisen-

1) E. Cohn, Das elektromagn. Feld, Leipzig 1900, S. 53. (Der von Cohn A genannte Ausdruck ist mit 4π zu multiplizieren.)

7. Juli 1911. Ohne Feld.

Kreisplatte.

A	e	A	e
0	495,2	180	491,0
20	497,1	200	493,7
40	501,0	220	498,5
60	490,6	240	490,0
80	475,5	260	477,8
100	459,8	280	462,0
120	449,5	300	454,0
140	451,0	320	455,2
160	464,5	340	468,6

Ellipse.

A	e	A	e
0	478,0	180	474,8
20	432,0	200	430,5
40	392,8	220	393,5
60	374,0	240	378,8
80	444,0	260	447,0
100	509,6	280	507,2
120	535,1	300	534,5
140	534,5	320	534,0
160	517,0	340	515,9

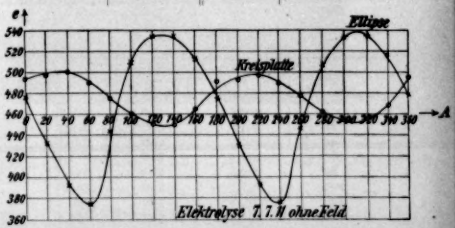


Fig. 7.

8. Juli 1911. Mit Feld.

Kreisplatte.

A	e	A	e
0	335,5	180	335,5
20	313,2	200	313,2
40	316,1	220	317,5
60	308,0	240	312,0
80	309,6	260	313,0
100	314,5	280	315,4
120	326,5	300	327,5
140	336,0	320	337,0
160	342,0	340	342,5

Fig. 8.

Ellipse.

A	e	A	e
0	354,0	180	353,7
20	285,3	200	281,8
40	223,2	220	220,0
60	171,0	240	174,4
80	210,5	260	217,0
100	319,9	280	316,2
120	388,7	300	389,0
140	417,5	320	417,0
160	411,5	340	411,5

11. Juli. Ohne Feld.
Kreisplatte.

A	e	A	e
0	282,2	180	282,5
20	279,4	200	279,7
40	277,5	220	277,8
60	273,7	240	274,1
80	283,5	260	283,5
100	288,0	280	288,0
120	282,3	300	282,2
140	280,0	320	279,5
160	278,3	340	278,1

Ellipse.

A	e	A	e
0	300,5	180	301,5
20	263,0	200	266,7
40	230,9	220	228,5
60	201,0	240	201,1
80	209,8	260	212,5
100	238,3	280	241,2
120	265,8	300	269,5
140	292,5	320	294,2
160	306,2	340	308,0

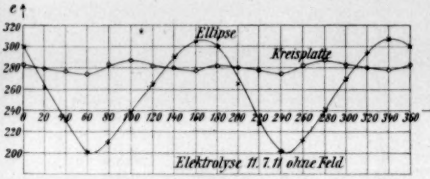


Fig. 9.

13. Juli. Mit Feld.
Kreisplatte.

A	e	A	e
0	397,5	180	398,9
20	386,0	200	388,0
40	386,8	220	388,3
60	413,7	240	414,0
80	426,0	260	427,9
100	428,8	280	429,8
120	436,5	300	437,0
140	433,3	320	433,5
160	421,9	340	419,6

Ellipse.

A	e	A	e
0	422,8	180	422,0
20	374,7	200	374,5
40	333,1	220	333,8
60	326,6	240	328,5
80	368,9	260	371,5
100	419,0	300	420,0
120	436,0	320	435,9
140	439,5	340	438,0
160	445,7	360	445,3

Fig. 10.

lösungen und zum Teil auch die Ungleichförmigkeit des Magnetfeldes bei der Messung der Drehmomente schuldig sein, aber wir können doch durch Vergleich der Ordinaten, die ein Maß für die Drehmomente sind (die Volumina V und V' sind merklich gleich), schließen, daß die Anisotropie mehr als doppelt so klein ist, als die Differenz der Entmagnetisierungskoeffizienten bei der Ellipse, d. h. es ist nach (10)

$$|N_1 - N_2| < 0{,}00076.$$

Da Kaufmann und Meier als Sättigungsmagnetisierung rund $\mathfrak{M}_\infty = 1100$ gefunden haben, so ist

$$|N_1 - N_2|\,\mathfrak{M}_\infty < 0{,}84.$$

Vergleicht man diese Zahlen mit den entsprechenden von Weiß[1]) am Pyrrhotin in der sogenannten magnetischen Ebene gefundenen,

$$(N_1 - N_2)\,\mathfrak{M}_\infty = 7300, \qquad \mathfrak{M}_\infty = 65,$$

also

$$N_1 - N_2 = 112,$$

so zeigt sich, daß, wenn überhaupt eine Anisotropie durch das Magnetfeld hervorgerufen wird, diese von ganz anderer Größenordnung ist als beim Pyrrhotin, und daß die von Maurain beobachteten magnetischen Eigenschaften des elektrolytischen Eisens, wie Kaufmann und Meier direkt gefunden haben, ihr vom gewöhnlichen Eisen stark abweichendes Verhalten wohl ganz anderen Umständen zu verdanken haben als einer Ordnung der Elementarkomplexe durch die Kraftwirkung des Magnetfeldes in statu nascendi, welche zu einer Anisotropie Anlaß geben müßte.

1) P. Weiß, Journ. de phys. (4) **4**, 496 und 508, 1905.

Die Versuche sollen noch in anderer Richtung später fortgesetzt werden. Wegen meines Umzugs nach Straßburg bin ich nur gezwungen, dieselben einstweilen aufzugeben.

Tübingen, Physikal. Institut, 22. Juli 1911.

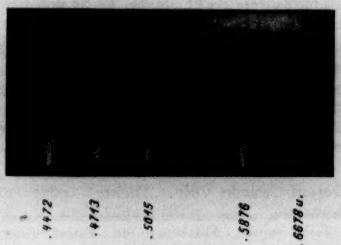
(Eingegangen 25. Juli 1911.)

Die Farbe des von Feuerfliegen und Leuchtkäfern (Lampyridae) ausgesandten Lichtes. (The color of the light emitted by fire-flies (Lampyridae)).

Von W. W. Coblentz.

Das von verschiedenen Tieren ausgesandte Licht ist als „blau", „bläulich", „grün", gelblich", „orangefarben", „rot" u. a. m. bezeichnet worden. Angesichts der Zweifel darüber[1]), ob diese Farbe ein subjektives Phänomen ist, das eine Folge der Änderung der Farbenempfindlichkeit des Auges mit der Änderung der Intensität wäre, oder ob sie eine objektive Realität besitzt, erschien der Versuch von Interesse, die Frage dadurch zu entscheiden, daß man das Licht mit Hilfe von Instrumenten, die in der Sache unparteiisch sind, einer physikalischen Analyse unterwirft. Man kann natürlich das Licht visuell mittels eines Spektroskops untersuchen und verzeichnen, daß es in einigen Fällen „blauer" ist und in anderen Fällen „sich weiter nach dem Rot hin erstreckt" usw.; für den aber, der die Unzuverlässigkeit des menschlichen Auges kennt, haben derartige Aufzeichnungen keinen Wert. Das richtige Instrument, das hier zur Anwendung kommen müßte, wäre das Bolometer, doch verbietet sich die Spektralanalyse des Lichtes auf diese Weise wegen der mangelnden Empfindlichkeit dieses Instrumentes, und weil das Licht intermittiert. Spektrophotometrische Vergleichung ist ebenfalls ausgeschlossen. Das einzige befriedigende Hilfsmittel, das uns zu Gebote steht, ist die photographische Platte, denn sie integriert die Wirkung und eignet sich daher gut für die Untersuchung schwacher Strahlungsquellen. Die photographische Platte muß besonders geartet sein; sie muß nämlich für alle Teile des sichtbaren Spektrums empfindlich sein. Am nächsten kommt dieser Bedingung die „Panchromatic"-Platte der Firma Wratten and Wainwright, denn sie ist in verschieden hohem Grade für alle Wellenlängen vom Ultraviolett bis weit ins Rot hinein empfindlich. Das Verfahren ist eigentlich eine Art spektrophotographischer Photometrie; dabei werden das Licht der Feuerfliege und das einer Normalstrahlung photographiert, und dann werden die „Dichten" der Negative in sogleich zu beschreibender Weise miteinander verglichen.

Die benutzte Apparatur bestand aus einem großen Prismenspektrographen von 1 m Brennweite, der ein langes Spektrum lieferte, und einem kleinen Spektrographen mit drei achromatischen Linsen von 6 cm Durchmesser und 18 cm Brennweite, der eine viel größere Lichtsammelkraft besaß und daher für die Photographie der schwachen Strahlungen im Rot nützlich war. Das Verfahren bestand darin, daß man ein bis zwei Insekten zur Zeit in den Fingern über den Spektrometerspalt hielt. Dabei waren zur Erlangung befriedigender Negative von den verschiedenen Glühwurmarten Expositionsdauern erforderlich, die sich bei



1. Spektrum der 4 Watt Kohlefadenglühlampe.
2. u. 4. Spektrum der Feuerfliege Photinus pyralis.
3. Spektrum der Feuerfliege Photuris pennsylvanica.
5. Spektrum der Heliumröhre.

Fig. 1.

dem großen Spektrographen zwischen 1 Stunde und 5 Stunden und bei dem kleinen Spektrographen zwischen 1 Minute und 60 Minuten bewegten. Die photographischen Aufnahmen erfolgten in einer Dunkelkammer. Es wurden 150 Negative aufgenommen, und mehr als 56 Stunden wurden damit zugebracht, die Insekten in ihrer Stellung zu halten. Da die Platten gegen rotes Licht empfindlich waren, so wurden sie in einem vollkommen dunklen Raum entwickelt und fixiert. Die zahlreichen Einzelheiten der Ausführung sollen in der vollständigen Arbeit veröffentlicht werden.

In Fig. 1 sind Abdrucke nach Negativen des Lichtes von Photuris pennsylvanica und von Photinus pyralis wiedergegeben. Man ersieht aus ihnen, daß sich das Licht von Photinus pyralis nicht so weit ins Blau hinein, bis $\lambda = 0{,}5015\,\mu$, und weiter nach Rot hin, bis

1) Knab, Canadian Entomologist **37**, 238, 1905; Molisch, Leuchtende Pflanzen, Jena 1904.

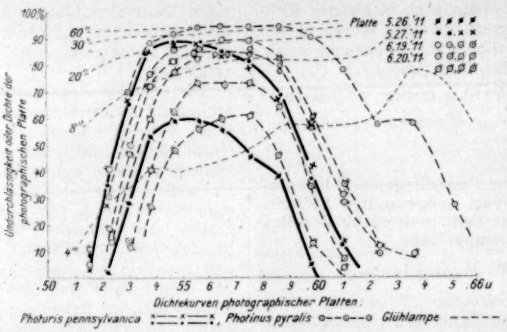


Fig. 2.

$\lambda = 0{,}6678\,\mu$, erstreckt als das Licht von Photuris pennsylvanica.

Neben den Negativen des Glühwurmlichtes habe ich in Fig. 1 eine Reihe von Photogrammen des Spektrums einer Normal-Vergleichslampe (einer mit 4 Watt per Kerze betriebenen Kohlefadenglühlampe) mit Expositionsdauern von 2, 4, 6, 8, 12, 20, 30, 60, 120 und 240 Sekunden aufgenommen.

Darauf wurde die „Dichte" oder die „Schwärzung" der photographischen Platten mit Hilfe eines Martensschen Polarisationsphotometers gemessen. Letzteres war auf einem kleinen Komparator so montiert, daß Streifen von 1,5 mm Höhe und 1 mm Länge gegen die klare unexponierte Platte verglichen wurden. Dann wurden die „Dichten", d. h. die absorbierten Lichtmengen, als Ordinaten aufgetragen, wie es Fig. 2 zeigt, in welcher die Abszissen die Wellenlängen darstellen. In dieser Figur geben die dicken schwarzen Linien die Wirkung des Lichtes von Photuris pennsylvanica (x—x—x, ·—·—·, ♦—♦—♦), von Photinus pyralis (⊙———⊙———⊙) und von der Kohlefadenglühlampe (------, 4″, 8″----) an. Diese Figur ist an und für sich ein umfangreicher Beweis dafür, daß das Licht von Photinus pyralis viel reicher an roten und gelben Strahlen ist als das von Photuris, denn die Kurven schneiden sich, und sämtliche Kurven für Photinus, einerlei für welche Dichte, liegen rechts von den für die gleiche Dichte geltenden Kurven für Photuris. Aber wir können noch einen Schritt weiter gehen, wenn wir die Dichten der Negative vergleichen. Man nimmt an, daß die Dichte, oder die Wirkung des Lichtes auf die photographische Platte, der Expositionszeit proportional ist. Das gilt natürlich nicht für sehr lange Expositionen, und ich habe deshalb für diese Untersuchung die höchsten Teile der Kurven nicht benutzt. Aus Zweckmäßigkeitsgründen habe ich die Dichtekurve für die vier Sekunden dauernde Exposition der Glühlampe zur Einheit genommen. Demnach stellt die Dichtekurve für 8 Sekunden 2 Einheiten, die Dichtekurve für 12 Sekunden 3 Einheiten dar usf. Wenden wir uns nunmehr den Kurven für die Feuerfliegen zu, so sehen wir, daß die obere dicke Dichtigkeitskurve für Photuris pennsylvanica die Dichtigkeitskurve für die Glühlampe bei 4 Sekunden Expositionsdauer bei $0{,}52\,\mu$ und bei $0{,}592\,\mu$ schneidet, das heißt, daß die beiden Kurven in diesen beiden Punkten dieselbe Dichte haben, deren Größe in unserm willkürlichen Maße eine Einheit beträgt. Bei $0{,}532\,\mu$ und bei $0{,}572\,\mu$ schneidet dieselbe Photuris-Kurve die Dichtekurve für die Glühlampe bei 8 Sekunden Expositionsdauer, und somit ist ihr photometrischer Wert in diesen beiden Kurven 2 Einheiten. An den Schnittpunkten mit der Dichtekurve für die Glühlampe bei 20 Sekunden Expositionsdauer ist der photometrische Wert 5 Einheiten usf. Die photometrischen Werte 1, 2, 5 usf. oder die Dichteverhältnisse sind in Fig. 3 als Ordinaten aufgetragen. In dieser Figur ist die gestrichelte Kurve nach den photometrischen Werten für Pyrophorus noctilucus eingetragen, die Langley ermittelt hat. Die Kurven für die Feuerfliegen sind nunmehr mit einer Normalstrahlenquelle verglichen worden, und ihre Maxima sind gänzlich verschieden. Es ist interessant, zu bemerken, daß der Glühwurm (die Larve von Photuris pennsylvanica) das Maximum praktisch an derselben Stelle hat wie das ausgewachsene Insekt. In diesen Kurven deuten die verschiedenen Kreise (⊙, ⊙, ⊙ usf.) an, daß die resultierende

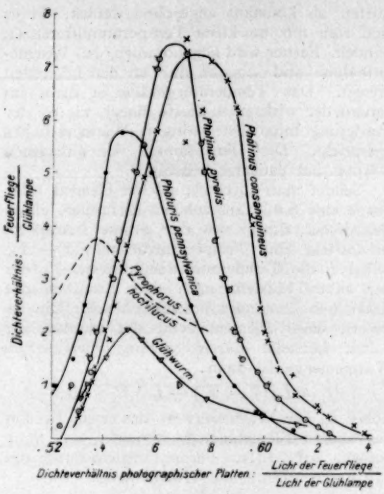


Fig. 3.

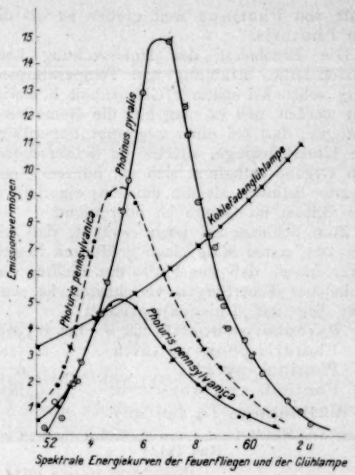


Fig. 4.

Kurve das Ergebnis von zahlreichen Dichtekurven gemäß Fig. 1 ist. Die photographische Platte ist in der Gegend von 0,59 μ sehr empfindlich, und es ist schwer, diese Wirkung bei den Kurven für die Feuerfliegen auszumerzen. Ich nehme deshalb auch nicht an, daß dem Buckel in der Kurve für das Licht des Glühwurms und von Photinus consanguineus bei 0,59 μ eine reale Bedeutung zukommt. Die Kurven für diese beiden Fälle erhielt ich auf Grund von Photogrammen, die mit dem kleinen Spektrographen aufgenommen worden waren.

Dank der Kenntnis der Energieverteilung im Spektrum der Glühlampe, die in Fig. 4 wiedergegeben ist, kann man die spektrale Energieverteilung der Feuerfliege dadurch erhalten, daß man für jede Wellenlänge die Energiewerte der Glühlampe mit dem Dichteverhältnis $\frac{\text{Licht der Feuerfliege}}{\text{Licht der Glühlampe}}$ multipliziert. Die resultierenden Kurven sind in den Fig. 4 und 5 wiedergegeben. In Fig. 4 sind die spektralen Energiekurven für Photuris pennsylvanica und Photinus pyralis im Blaugrün in demselben Maßstabe gezeichnet. Eine Integration dieser beiden Kurven lehrt, daß bei demselben Emissionsvermögen im Blau die Energiekurve für Photinus pyralis 2,83 mal so groß ist wie die für Photuris pennsylvanica. Das Auge sieht sofort, daß die Leucht-

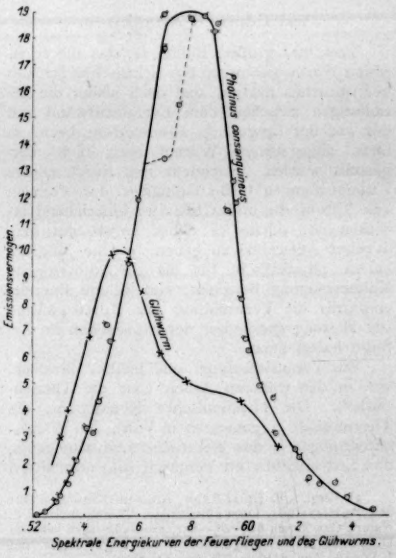


Fig. 5.

kraft von Photinus weit größer ist als die von Photuris.

Die Ergebnisse der Untersuchung über Kerzenstärke, Strahlung und Temperaturmessung sollen bei späterer Gelegenheit beschrieben werden, und es mag hier die Bemerkung genügen, daß bei einer gesunden Feuerfliege die Unterleibsringe, welche die lichterzeugenden Organe enthalten, sich auf höherer Temperatur befinden als die dunklen, einerlei, ob das Blitzen im Gange ist oder nicht.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß wir hier zum ersten Male einen greifbaren Beweis dafür haben, daß die Farbe des Lichtes verschiedener Feuerfliegen verschieden ist, und zwar liegt das Emissionsmaximum

für	Pyrophorus noctilucus	bei 0,538 μ
„	Photuris pennsylvanica	„ 0,552 μ
„	Photinus pyralis	„ 0,567 μ
„	Photinus consanguineus	„ 0,578 μ.

Washington, 11. Juli 1911.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 26. Juli 1911.)

Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung.

Von Edmund Altenkirch.

Trotz des großen Interesses, das die reversiblen Wärmewirkungen des elektrischen Stromes beanspruchen dürfen, sind doch bisher die Beziehungen zwischen dem Energieaufwand und der aus der Umgebung absorbierten, bezw. an diese abgegebenen Wärme noch nicht dargestellt worden. Nachdem nun durch neuere Untersuchungen[1]) die Gültigkeit der Formeln von Thomson und Clausius hinreichend erwiesen ist, dürfte es daher angebracht sein, darüber Aufschluß zu geben, welche Möglichkeiten physikalisch für die elektrothermische Kälteerzeugung bestehen, und welche Energieersparnis die Verwendung der Peltierwärme zur Heizung gegenüber der Jouleschen im Gefolge haben kann.

Die Voraussetzungen sind hierbei dieselben, wie in der früheren Arbeit über die Thermosäule[2]). Die physikalischen Konstanten, die Thermokraft η (gemessen in Volt), das Wärmeleitvermögen λ, das elektrische Leitvermögen σ, das Leitverhältnis im Vergleich zum normalen ϱ dürfen als konstant angesehen werden, da es sich stets nur um kleine Temperaturdifferenzen handelt. Ferner wird angenommen, daß Wärmeaufnahme und -abgabe nur an den Lötstellen erfolgt. Das Temperaturgefälle ist dann im Innern der wirksamen Stoffe linear, wie es der Forderung möglichst geringen Wärmeverlustes entspricht. Die Dimensionen der wirksamen Körper sind zunächst beliebig.

Sendet man durch ein solches Element, oder durch eine Säule aus solchen Elementen, einen elektrischen Strom von der Stärke J Ampere, so entsteht eine Temperaturdifferenz $T - T_0$, wobei T die Temperatur der warmen, T_0 die der kalten Lötstelle nach dem Erreichen des stationären Zustandes bezeichnen soll. Die im Innern eines Elements von der warmen zur kalten Lötstelle durch Leitung übergehende Wärmemenge ist dann

$$Q_1 = L_a (T - T_0) + L_b (T - T_0),$$

wobei L_a den Wärmeleitwert des einen, L_b den des andern Elemententeils bedeutet, und zwar bezogen auf Joule. Ferner entsteht durch die Joulesche Wärme die Wärmemenge

$$Q_2 = J^2 (W_a + W_b) = J^2 \left(\frac{1}{S_a} + \frac{1}{S_b} \right)$$

Joule, unter W und S den Widerstand, bezw. den elektrischen Leitwert der Teilkörper verstanden. Der Einfluß dieser Jouleschen Wärme erstreckt sich unter den angenommenen Voraussetzungen zur Hälfte auf die kalte, zur andern Hälfte auf die warme Lötstelle.

Ferner wird an der kalten Lötstelle durch den Peltiereffekt die Wärmemenge

$$Q_3 = - \eta T_0 J$$

Joule absorbiert. Bezeichnet noch Q die von außen aufgenommene Wärmemenge, die nutzbare Kälteleistung, so gilt für den stationären Zustand an der kalten Lötstelle

$$Q + Q_1 + \frac{1}{2} Q_2 + Q_3 = 0$$

und folglich

$$Q = \eta T_0 J - \frac{J^2}{2} (W_a + W_b) - (L_a + L_b)(T - T_0). \quad (1)$$

Nun ist

$$J (W_a + W_b) = P_0$$

die Spannung zwischen den Enden des Elements bei der Temperaturdifferenz 0 zwischen den Lötstellen, also die Betriebsspannung, vermindert um die elektromotorische Gegenkraft des Thermoelements. Führt man dies ein, so wird nach Multiplikation mit

$$W = W_a + W_b = \frac{1}{S_a} + \frac{1}{S_b}$$

aus (1)

1) Vergl. z. B. Emil Beck, Absolute Messungen über den Peltiereffekt, Diss. Zürich 1910, Vierteljahresschr. d. Naturf. Ges. Zürich **55**, 103—155, 470—482, 1910; und die Diskussion dieser Frage bei J. Koenigsberger und J. Weiß, Ann. d. Phys. **35**, 30—34, 1911.

2) E. Altenkirch, diese Zeitschr. **10**, 560—568, 1909.

$$\left.\begin{aligned} QW &= \eta T_0 P_0 - \frac{P_0^2}{2} - \\ &- (T - T_0)\left(\frac{1}{S_a} + \frac{1}{S_b}\right)(L_a + L_b). \end{aligned}\right| \quad (2)$$

Setzt man noch

$$\left.\begin{aligned} S_a &= a\sigma\varrho_a \\ L_a &= a\lambda \end{aligned}\right\} \varrho_a = \frac{S_a/L_a}{\sigma/\lambda}$$

$$\left.\begin{aligned} S_b &= b\sigma\varrho_b \\ L_b &= b\lambda \end{aligned}\right\} \varrho_b = \frac{S_b/L_b}{\sigma/\lambda},$$

wo a und b Konstanten sind, die von den Dimensionen und dem Leitvermögen der Elemententeile abhängen, während die σ und λ die Leitvermögen eines beliebigen, dem Wiedemann-Franzschen Gesetze gehorchenden Metalls und ϱ zwei durch obige Gleichungen definierte Zahlen sind (die Abweichungen vom W.-F. Gesetze für die betreffenden Körper[1]), so wird aus (2)

$$\left.\begin{aligned} QW &= \eta T_0 P_0 - \frac{P_0^2}{2} - \\ &- (T - T_0)\left(\frac{1}{\varrho_a} + \frac{b}{a\varrho_a} + \frac{a}{b\varrho_b} + \frac{1}{\varrho_b}\right)\sigma. \end{aligned}\right| \quad (3)$$

Dieser Wert erreicht ein relatives Maximum für

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{\varrho_b}{\varrho_a}}, \quad (4)$$

und Gleichung (3) geht für diesen Wert über in

$$\left.\begin{aligned} QW &= \eta T_0 P_0 - \frac{P_0^2}{2} - \\ &- (T - T_0)\left(\frac{1}{\sqrt{\varrho_a}} + \frac{1}{\sqrt{\varrho_b}}\right)^2 \frac{\lambda}{\sigma}. \end{aligned}\right| \quad (5)$$

Die Dimensionen sollen also günstigstenfalls so gewählt sein, daß sich die elektrischen Leitwerte zueinander verhalten, wie die Wurzeln aus den Abweichungen vom W.-F. Gesetze:

$$S_a/S_b = \sqrt{\frac{\varrho_a}{\varrho_b}} = L_b/L_a, \quad (6)$$

wie dies ja auch für die Thermosäule gilt.

Der Arbeitsaufwand beim Stromdurchgang ist das Produkt aus Stromstärke und Spannung. Letztere ist

$$P = \eta(T - T_0) + P_0. \quad (7)$$

Es ist sonach

$$A = \eta(T - T_0)J + P_0 J$$

und

$$A \cdot W = \eta(T - T_0)P_0 + P_0^2. \quad (8)$$

Der Arbeitsaufwand für die Kälteleistung ist nun der Quotient aus (2) oder (3), bezw. da die Bedingung (4) auch für den Quotienten gilt, aus (5) in (8)

$$\zeta = \frac{A}{Q} = \frac{\eta(T - T_0)P_0 + P_0^2}{\eta T_0 P_0 - \frac{P_0^2}{2} - (T - T_0)\left(\frac{1}{\sqrt{\varrho_a}} + \frac{1}{\sqrt{\varrho_b}}\right)^2 \cdot \frac{\lambda}{\sigma}}. \quad (9)$$

ζ wird ein Minimum für

$$P_0 = \frac{\eta(T - T_0)}{\sqrt{1 + \frac{\eta^2 \cdot \sigma/\lambda}{\left(\frac{1}{\sqrt{\varrho_a}} + \frac{1}{\sqrt{\varrho_b}}\right)^2} \cdot \frac{T + T_0}{2}} - 1}.$$

Setzt man nun als Zahlenwert für λ/σ mit der Erweiterung von Lorenz wie früher

$$\lambda/\sigma = \frac{7{,}277 \cdot 10^{-6}}{291} \cdot T = \frac{1}{4} \cdot 10^{-7} T,$$

oder statt T hier besser $\frac{T + T_0}{2}$, und bezieht auf diesen Idealwert die Abweichungen ϱ, und führt man wieder die effektive Thermokraft

$$\eta' = \frac{2\eta}{\frac{1}{\sqrt{\varrho_a}} + \frac{1}{\sqrt{\varrho_b}}}$$

ein, so ist

$$P_{0(\zeta\,\min)} = \frac{\eta(T - T_0)}{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} - 1}, \quad (10)$$

und nach Gleichung (7)

$$\left.\begin{aligned} P_{(\zeta\,\min)} &= \frac{\eta(T - T_0)\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2}}{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} - 1} = \\ &= P_{0(\zeta\min)} \cdot \sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} \end{aligned}\right| \quad (11)$$

die günstigste Spannung für ein einzelnes Element. Durch (10) ist nach Gleichung (5) auch $Q \cdot W$ vollständig bestimmt, woraus sich die Dimensionen für eine vorgeschriebene Kälteleistung pro Element leicht berechnen lassen. Auch die günstigste Stromstärke ist nunmehr eindeutig festgelegt.

Setzt man (10) in (9) ein, so ergibt sich als Minimum des Arbeitsaufwandes für eine Kälteleistung

$$\left.\begin{aligned} \zeta_{\min} &= \frac{T - T_0}{T_0} \cdot \frac{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} + 1}{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} - \frac{T}{T_0}} = \\ &= \frac{T - T_0}{T_0} \cdot \frac{1}{\nu}. \end{aligned}\right| \quad (12)$$

Hierin ist

$$\nu = \frac{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} - \frac{T}{T_0}}{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} + 1} \quad (13)$$

der Verlustfaktor für die elektrothermische Kälteerzeugung, d. h. das Verhältnis des Arbeits-

1) Vergl. die Tabelle diese Zeitschr. 10, 563, 1909. Über diese Abweichungen ϱ werden für eine der wichtigsten thermoelektrischen Legierungsreihen (S_b, C_d) gegenwärtig im Berliner Phys. Inst. von Gehlhoff und Eucken systematische Untersuchungen angestellt.

aufwandes für eine Kälteleistung bei einer vollkommenen thermodynamischen Maschine zu dem Arbeitsaufwand in einem Thermoelement für dieselbe Kälteleistung. Oder auch das Verhältnis der Kälteleistung eines Thermoelements zu der einer vollkommenen thermodynamischen Maschine bei demselben Arbeitsaufwand.

Für kleine Temperaturdifferenzen geht ν über in

$$\nu_0 = \frac{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} - 1}{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} + 1}.$$

Dies ist der, den theoretisch maximalen Nutzeffekt der Thermosäule bestimmende Faktor[1]). ν ist also noch kleiner als ν_0, der Verlust noch größer für die Kälteerzeugung, als für die Erzeugung von Thermoelektrizität.

Die Werte für $\nu = f\left(\eta', \frac{T}{T_0}\right)$ sind durch die ausgezogenen Kurven in Fig. 1 dargestellt,

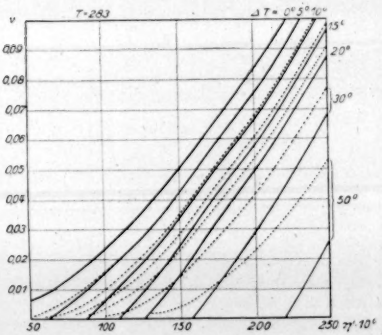


Fig. 1.

und zwar sind als Parameter direkt die $T = 283^0$ entsprechenden Temperaturdifferenzen $T - T_0$ angegeben.

Für dieselben Temperaturquotienten ist ζ_{min}, der Arbeitsaufwand pro Kälteleistung nach Gleichung (12), durch die ausgezogenen Kurven in Fig. 2, und der reziproke Wert davon durch die ausgezogenen Kurven in Fig. 3 dargestellt. Die Ordinaten sind in der Einheit der Kälteleistung gemessen. Für hohe Thermokräfte und geringe Temperaturdifferenzen ist also die Kälteleistung erheblich größer, als der Arbeitsaufwand.

Bemerkenswert ist, daß der Arbeitsaufwand nicht für dieselbe Temperaturdifferenz, sondern

1) E. Altenkirch, l. c., Gl. (5) und die Kurven II der Fig. 1 und 2.

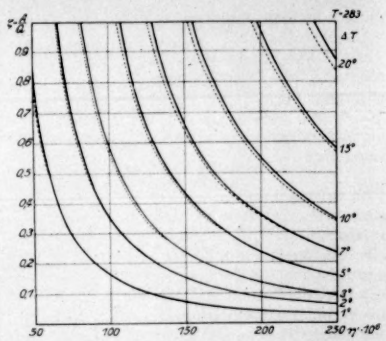


Fig. 2.

für dasselbe Temperaturverhältnis T/T_0 stets dasselbe ist. Die Erzeugung von Kälte wird also um so schwieriger, je tiefer die absoluten Temperaturen sind. Andererseits zeigt nach Lees[1]) z. B. das Aluminium bei tiefen Temperaturen sehr bedeutende Abweichungen vom W.-F. Gesetze, und zwar in einem für die effektive Thermokraft günstigen Sinne, so daß ein definitives Urteil verfrüht sein würde.

Die Möglichkeit der Kälteerzeugung hört auf, wenn $\nu = 0$. Man erhält also folgende einfache Beziehung zwischen der effektiven Thermokraft und der mittels eines Thermoelements maximal

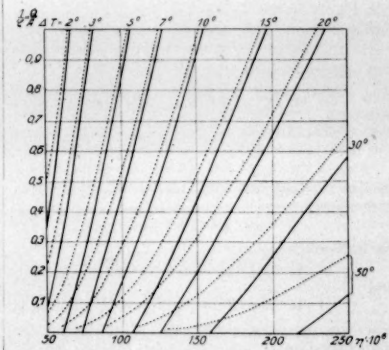


Fig. 3.

erreichbaren Temperaturerniedrigung, ausgehend von einer Temperatur der warmen Lötstelle T

1) C. H. Lees, Phil. Trans. (A) **208**, 441, 1908.

$$\frac{T}{\Theta_0} = \sqrt{1 + 10^7 \eta'^2}, \qquad (14)$$

Θ_0 ist also die tiefste Temperatur, die sich bei einer Temperatur der warmen Lötstelle von T^0 erade noch erreichen läßt.

Θ_0 ist proportional der absoluten Temperatur der warmen Lötstelle. Es ist also um so schwieriger, eine bestimmte Temperaturerniedrigung zu erzielen, je niedriger die absoluten Temperaturen sind. Dagegen sind die erreichbaren Temperaturerniedrigungen für die höheren Thermokräfte im Gebiet der Temperaturen unserer Umgebung nicht so unbeträchtlich. Für eine Temperatur der warmen Lötstelle von $+ 10^0$ sind die kritischen Temperaturdifferenzen $T - \Theta_0$ durch die Kurve Fig. 4 als Funktion der effektiven Thermokraft dargestellt.

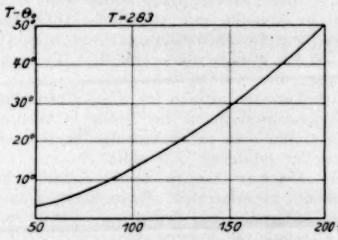


Fig. 4.

Für die kritische Temperaturdifferenz wird der Arbeitsaufwand unendlich groß. Indessen ist Gleichung (12) und (14) noch nicht die äußerste Grenze des physikalisch Möglichen. Man kann vielmehr, wie gleich gezeigt werden soll, durch Kaskadenschaltung noch erheblich weiter kommen.

Die Wärmeproduktion an der warmen Lötstelle ist nach dem ersten Hauptsatz gleich dem gesamten Arbeitsaufwand, vermehrt um die Kälteleistung.

$$Q' = A + Q.$$

Somit ist

$$\frac{Q'}{A} = 1 + \frac{1}{\zeta}.$$

Die Bedingungen für den geringsten Arbeitsaufwand für eine Wärmeproduktion sind genau dieselben, wie bei der Kälteerzeugung. Die Formeln und Kurven gelten daher sofort auch für die reversible Heizung. Die Energieersparnis bei der Heizung ist

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{1}{1 + \zeta_{min}},$$

kann also für kleine Temperaturdifferenzen ganz beträchtlich werden.

Fig. 4 gibt die Temperaturdifferenzen an, bis zu denen eine Energieersparnis bei der Heizung ohne weiteres noch möglich ist. Diese Grenze läßt sich nun, wie erwähnt, durch Kaskadenschaltung beliebig weit hinausrücken, und der Arbeitsaufwand für die Kälte- und Wärmeproduktion noch erheblich verringern.

Erzeugt man in einem Element nur eine geringe Temperaturdifferenz und schafft die an der warmen Lötstelle entstehende Wärme durch die Kälteleistung eines zweiten Elements fort usw., so beträgt bei n Elementen der Arbeitsaufwand für die Kälteleistung

$$\frac{A}{Q} = (1 + \zeta)^n - 1, \qquad (15)$$

wenn ζ der Arbeitsaufwand in einem einzelnen Element ist. Und die Ersparnis bei einer Heizung gegenüber der Jouleschen Wärme ist

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{1}{(1 + \zeta)^n}.$$

Für ζ ist im günstigsten Fall überall wieder ζ_{min} einzusetzen. Bezeichnen jetzt T und T_0 die äußersten Temperaturen der in Kaskade geschalteten Elemente, so ist für die Einzelelemente $\frac{T - T_0}{n}$ einzusetzen. Gleichung (15) geht sonach über in

$$\zeta_n = \left(1 + \frac{1}{\frac{n T_0 r_0}{T - T_0} - \frac{1}{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} + 1}}\right)^n - 1$$

$$= \left(\frac{1 + \frac{T - T_0}{n T_0} \cdot \frac{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2}}{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} - 1}}{1 - \frac{T - T_0}{n T_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} - 1}}\right)^n - 1.$$

Dieser Ausdruck bleibt nunmehr zum Unterschied von (12) endlich für alle Temperaturdifferenzen, wenn man nur hinreichend große Werte für n annimmt. Es ist auf diese Weise theoretisch möglich, jede beliebige Temperaturerniedrigung zu erzwingen, auch mit geringen Thermokräften, wenn auch in letzterem Falle mit enormem Energieaufwande.

Berücksichtigt man noch, daß man für die Temperatur der kalten Lötstellen nicht überall gleichmäßig T_0 setzen darf, da diese für große n alle Werte zwischen T_0 und T durchläuft, setzt man also richtiger für $\frac{T - T_0}{T_0}$

$$\int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T} = \ln \frac{T}{T_0}$$

ein, so wird

$$\zeta_n = \left(\frac{1 + \frac{1}{n} \frac{\sqrt{1+10^7\eta'^2}}{\sqrt{1+10^7\eta'^2}-1} \ln \frac{T}{T_0}}{1 - \frac{1}{n} \frac{1}{\sqrt{1+10^7\eta'^2}-1} \ln \frac{T}{T_0}} \right)^n - 1 .$$

Dies ist aber für große n

$$\zeta_n = e^{\frac{\sqrt{1+10^7\eta'^2}+1}{\sqrt{1+10^7\eta'^2}-1} \ln \frac{T}{T_0}} - 1 ,$$

also schließlich

$$\zeta_n = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\sqrt{1+10^7\eta'^2}+1}{\sqrt{1+10^7\eta'^2}-1}} - 1 = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{\nu_0}} - 1 . \quad (16)$$

Diese Formel stellt den kleinsten theoretisch möglichen Wert des Arbeitsaufwandes für eine elektrothermische Kälteleistung dar. Für große Thermokräfte nähert er sich der thermodynamischen Grenze, für kleine Temperaturdifferenzen geht er in $\frac{T-T_0}{T_0 \nu_0}$ über. Er bleibt endlich für alle Thermokräfte und Temperaturen und hängt außer von dem Temperaturverhältnis nur noch von dem Verlustfaktor ν_0 der Thermosäule ab.

Dieses Minimum des Energieverbrauchs, bezw. das Reziproke davon, die theoretisch maximale Kälteleistung für einen Arbeitsaufwand, ist in den Fig. 2 und 3 und verglichen mit einer vollkommenen thermodynamischen Maschine

$$\frac{\frac{T}{T_0} - 1}{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{\nu_0}} - 1} = \nu_n$$

in Fig. 1 durch die punktierten Kurven dargestellt. Dieser letztere Vergleich ist für die theoretische Beurteilung am instruktivsten.

Die Konsequenz der Formel (16) für die Heizung besagt, daß es mittels der elektrothermischen Wirkungen für jede Temperaturdifferenz möglich ist, den Energieverbrauch für denselben Heizeffekt gegenüber der Heizung durch die Joulesche Wärme zu verringern, und zwar beträgt die Ersparnis im günstigsten Fall

$$\frac{Q}{Q'} = \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{\nu_0}} .$$

Fredersdorf-Berlin, den 11. Juli 1911.

(Eingegangen 15. August 1911.)

Vorläufige Mitteilung über den Widerstand von Antennen für drahtlose Telegraphie. (A Preliminary Note on the Resistance of Radio-Telegraphic Antennas.)

Von L. W. Austin.

Im zweiten Aprilheft des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift hat Herr C. Fischer[1]) eine Arbeit über die Bestimmung des Widerstandes von Antennen veröffentlicht. Seine Methode bestand in kurzen Zügen darin, daß er an Stelle der Antenne einen Luftkondensator substituierte, die beiden Stromkreisen gemeinsame Induktanz geerdet hielt und in den Kondensatorkreis so viel Widerstand einschaltete, bis die Stromstärke dieselbe wurde wie in dem Falle, daß die Antenne und Erde benutzt wurden. Zwar ist mir nicht bekannt, daß diese Methode irgendwo bereits veröffentlicht worden wäre, doch ist sie in Amerika seit 1905 oder 1906 zur Messung von Antennenwiderständen in Gebrauch und, wie ich glaube, zuerst von R. A. Fessenden angegeben worden.

Viele Forscher wußten im allgemeinen, daß der Antennenwiderstand bei größeren Wellenlängen größer war, als er nach der Hertzschen Theorie der Strahlung sein sollte.

Herr Fischer hat in seiner Arbeit sehr interessante experimentelle Beobachtungen und Kurven mitgeteilt, aus denen hervorgeht, daß diese Zunahme des Antennenwiderstandes unter gewissen Umständen der Wellenlänge proportional ist, und er scheint zu glauben, daß dieser erhöhte Widerstand auf Strahlung beruht.

Gleich bei Erscheinen der Fischerschen Arbeit wurden systematische Messungen über den Widerstand der Antenne des Bureau of Standards begonnen. Auch an der Antenne des amerikanischen Schiffes „Dolphin", das auf der staatlichen Werft zu Washington (U. S. Navy Yard) lag, und an der Antenne der Werftstation sind Beobachtungen gemacht worden.

Fig. 1 zeigt die Anordnung der Apparatur. A ist die Antenne, E die Erde, L_1 die Abstimmungsspule, C_1 ein Luftkondensator zur Abstimmung auf sehr kurze Wellenlängen, Th ein Thermoelement[2]), G ein Galvanometer und C_2 ein variabler Luftkondensator, der auf die Kapazität der zu messenden Antenne eingestellt ist. Eine kleine Selbstinduktion L_2 wurde zuweilen mit dem Kondensator C_2 in den Kreis eingeschaltet, um die Selbstinduktion der Antenne zu vertreten. Das hat wenig Einfluß auf die Ergebnisse und kann, wenigstens bei den

1) C. Fischer, diese Zeitschr. 12, 295, 1911.

2) An Stelle des Thermoelementes kann man einen Zinkit-Gleichrichter mit Galvanometer in sehr loser Kuppelung mit dem Kreise verwenden.

größeren Wellenlängen, ganz gut unterbleiben. S_1 und S_2 sind Schalter, durch die entweder die Antenne und die Erde oder C_2 mit dem übrigen Teile des Kreises verbunden werden kann. R ist ein Widerstand, der in den Kreis von C_2 eingeschaltet ist, um den Ausschlag des Thermoelementes auf denselben Wert herabzudrücken, den man beobachtet, wenn Antenne und Erde im Kreise liegen. Der Hochfrequenzwiderstand besteht aus getrennten Einheiten von feinem Konstantandraht, die in Quecksilbernäpfe eintauchen. Der Meßkreis wird von einem Wellenmesser W der üblichen Type erregt, der von einem Summer angetrieben wird.

Fig. 2 zeigt die Kurven, die auf dem „Dolphin", auf der Werft zu Washington und im Bureau of Standards gewonnen worden sind.

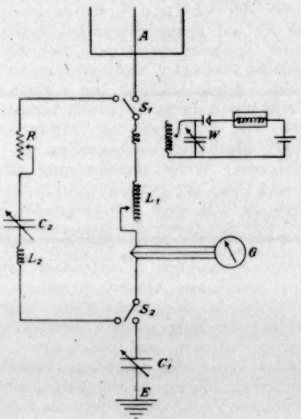


Fig. 1.

Man sieht, daß der Widerstand von den kurzen Wellenlängen an im Einklang mit der Hertzschen Strahlungstheorie schnell abfällt, bis er einen Punkt erreicht, der nicht weit von dem doppelten Werte der Grundwellenlänge der Antennen entfernt liegt.

Die Kurve A bezieht sich auf das Bureau of Standards, B auf das Schiff „Dolphin" und C auf die Werft zu Washington. In den Kurven B und C steigt der Widerstand allmählich an, wie Fischer beobachtet hat, aber der Anstieg erfolgt viel langsamer als in seinen Kurven. Die Höhe der Antenne des „Dolphin" mit flachem Oberteil beträgt angenähert 90 Fuß über Wasser, während die der Werft in Washington 150 Fuß hoch ist. Die Werft hat praktisch Wasser als Grund, denn die Station liegt nur einige wenige Fuß vom Strome entfernt, der an dieser Stelle mäßig salzig ist. Die Grundschwingung der Antenne des „Dolphin" ist 315 m lang, und ihre Kapazität beträgt 0,00073 Mikrofarad. Die Grundwelle der Werftantenne ist ungefähr 1000 m lang, und ihre Kapazität beträgt 0,0036 Mikrofarad. Der Strahlungswiderstand dieser beiden Antennen, wie er sich nach der Gleichung

$$R_r = 1600 \frac{h^2}{\lambda^2}\ ^1)$$

berechnet, wird durch die gestrichelten Kurven B', C' dargestellt. Wie man sieht, folgen die beobachteten Kurven mit beträchtlicher Annäherung der Krümmung der berechneten Strahlungswiderstände, obwohl die beobachteten Kurven etwas höher liegen, während die beiden Kurven jenseits des Minimums weit auseinander liegen. Wir finden hier im Widerstand zwei Faktoren

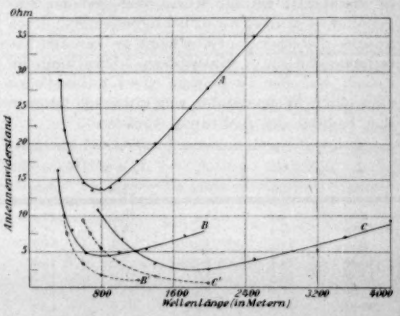


Fig. 2.

angedeutet, von denen der eine wie das Quadrat der Wellenlänge abnimmt, während der andere nahezu direkt wie die Wellenlänge zunimmt. Es scheint mir wahrscheinlich, daß der Teil des Widerstandes, der wie die Wellenlänge wächst, der Widerstand der Erde, oder richtiger der Widerstand des Erdstromes ist.

Der Widerstand der Antenne des Bureau of Standards ist in Kurve A dargestellt. Diese Antenne ist eine achtdrähtige Harfe und oben 180 Fuß, unten 60 Fuß hoch. Infolgedessen liegt die Mitte der Kapazität 120 Fuß vom Erdboden entfernt. Die natürliche Periode ist 425 m und die Kapazität 0,0012 Mikrofarad. Die Erddrähte sind an die Wasserleitung des Laboratoriums angeschlossen. Wie man sieht, ist das Maximum des Erdwiderstandes viel höher als beim „Dolphin" und bei der Werft, und der geradlinige Teil der Kurve ist viel steiler auf-

1) R. Rüdenberg, Ann. d. Phys. (4) **25**, 446, 1908.

wärts geneigt, als es bei den beiden andern gemessenen Antennen der Fall gewesen ist. Die Beobachtung hat ergeben, daß die Steilheit dieses Kurventeiles sowie der Widerstand im Minimum sich von einem Tage zum andern, je nach der Trockenheit des Bodens, um einen sehr merklichen Betrag ändert. Am Tage nach einem heftigen Regen sinkt das Minimum um zwei bis drei Ohm; gleichzeitig sinkt der Widerstand bei einer Wellenlänge von 3000 m zuweilen um ganze 10 Ohm. Die Widerstände sind gewöhnlich am Nachmittage ein wenig höher als am Morgen.

Es ist recht interessant, zu wissen, auf welchen Punkt zu der geradlinige Teil der Kurve absteigt. Nach Fischer würde er die Nullachse nahe bei der Grundschwingung schneiden, und in der Kurve für die Werft zu Washington scheint das auch der Fall zu sein. Im Bureau of Standards, wo die Kurve viel genauer aufgenommen worden ist als bei irgendeiner anderen unserer Beobachtungen, scheint er auf den Koordinatennullpunkt hinzuweisen. Dies kann indessen auf der Gegenwart eines anfänglichen Ohmschen Widerstandes von etwa 5,5 Ohm in den Röhren der Erdleitung beruhen.

λ	G	R_r	$R_r + G$	Beobachtet
Meter	Ohm	Ohm	Ohm	Ohm
400	5,5	13,4	18,9	22,5
600	8,0	5,9	13,9	15,0
800	11,0	3,4	14,4	13,6
1000	13,5	2,1	15,6	15,2
1200	16,5	1,5	18,0	17,3
1500	21,0	0,95	22,0	21,0
2000	28,0	0,54	28,5	27,7
2500	34,5	0,34	34,8	34,5

In der Tabelle ist unter G der Erdwiderstand angegeben, der aus einer Verlängerung des geradlinigen Teiles der Kurve A entnommen ist. Unter R_r ist der nach der Rüdenbergschen Formel berechnete Strahlungswiderstand verzeichnet, während in den beiden letzten Spalten die Summe dieser Widerstände und die beobachteten Werte der Kurve enthalten sind.

Die Mehrzahl der in Fig. 2 aufgenommenen Beobachtungen verdanke ich meinen Assistenten, den Herren Marineoberelektrikern Meneratti und Scanlin.

U. S. Naval Wireless Telegraphic Laboratory, im Juni 1911.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 11. Juli 1911.)

Zur säkularen Variation des Erdmagnetismus.

Herrn L. A. Bauer zur Entgegnung.

Von Fr. Bidlingmaier.

Den Fehler meiner etwas übereilten ersten Mitteilung über diesen Gegenstand[1]) habe ich durch eine zweite Mitteilung[2]) wieder gut zu machen versucht; gleichzeitig hat Herr L. A. Bauer einen Angriff gegen jene veröffentlicht[3]). Herrn Bauer ist der eigentliche Fehler meiner 1. Mitteilung, der Ansatz der 3. Potenz auf S. 1222 oben, entgangen; seine Einwände sind zum Teil unberechtigt und fehlerhaft, seine Definition der säkularen Variation ist aus inneren Gründen mindestens unzweckmäßig. Was die Bauerschen Einwände betrifft, so möchte ich hier kurz dazu Stellung nehmen. Was die Definition der säkularen Variation betrifft, so möchte ich auf meine demnächst in der Met. Zeitschrift erscheinende Arbeit über die „erdmagnetische Aktivität" und säkulare Variation verweisen, deren Umfang die Aufnahme in diese rein physikalische Zeitschrift verbietet. In derselben wird der Begriff der „erdmagnetischen Aktivität" begründet, und gezeigt, in welch hervorragender Weise dieselbe den mittleren Stand und Gang der erdmagnetischen Elemente reguliert, so z. B. auch den Gang der Jahresmittel. Für den Gang der Jahresmittel werden zwei physikalisch ganz verschiedene Ursachen nachgewiesen, nämlich 1. Variationen, die von der erdmagnetischen Aktivität herrühren, dementsprechend in der Atmosphäre entstehen, überall auf der Erde ziemlich gleichzeitig und gleichartig auftreten, und die in sehr ausgesprochener Weise der 11jährigen Periode der Sonnenflecken folgen; 2. viel langsamere und regelmäßigere Variationen, welche im Gegensatz zur 1. Art durchaus regionalen Charakter haben und so gut wie sicher im Erdinnern entstehen. Diese letzteren Variationen werden als säkulare Variationen definiert, die ersteren als „Aktivitätsvariationen" grundsätzlich davon getrennt.

Ich gehe zu einzelnen Punkten des Bauerschen Angriffs über.

1. Die nach magnetisch Ost-West gerichtete Komponente der Säkularkraft. Wenn die Deklination D eines Ortes in irgendeiner Zeiteinheit um den Winkel $+v$ sich ändert, so kann man diese Änderung einem in der Zeiteinheit daselbst entstehenden Feld zuschreiben, welches senkrecht auf der Deklinationsrichtung steht und die Größe $+vH$ besitzt; H ist die Horizontalintensität des Ortes. Dieses Feld nannte

1) Diese Zeitschr. **11**, 1216, 1910.
2) Diese Zeitschr. **12**, 449, 1911.
3) Diese Zeitschr. **12**, 445, 1911.

ich S. 1217 unten „die nach magnetisch Ost-West gerichtete Komponente der Säkularkraft" (der Ausdruck „Säkularkraft" war natürlich auf die dort erwähnte „ganze Kraft", nicht, wie Herr Bauer es tut, auf die Komponente zu beziehen).

Diese Komponente $+vH$ erklärt Herr Bauer für theoretisch falsch gebildet, weil die säkulare Veränderung von H nicht berücksichtigt sei, und zeigt, wie man diese Komponente richtig bilden müsse: er konstruiert nämlich seltsamerweise eine zur Richtung von H senkrechte Komponente E von H (1911, S. 447 unten):

$$E = H \operatorname{tg} D.$$

Bei uns in Deutschland bildet man die Komponenten einer Kraft stets mit dem Kosinus des Winkels zwischen Kraft und Komponente, und alle Komponenten senkrecht zur Kraft sind = o. Nach der Bauerschen Formel gäbe es z. B. in Amerika stellenweise unendlich große Komponenten einer kleinen endlichen Kraft. Damit entfallen auch Herrn Bauers Folgerungen aus seiner Tangentenkomponente E, insbesondere sein Vorwurf, die säkulare Variation von H sei nicht genügend berücksichtigt. Man sieht ohne weiteres, daß dieser Einfluß auf die durch die Größe v bereits sehr kleine Größe $+vH$ von zweiter Ordnung ist.

2. Die säkulare Beweglichkeit der Magnetnadel. Wenn man die Veränderlichkeit der Deklination eines Ortes innerhalb eines langen Zeitraums kennzeichnen und diese Veränderlichkeit von verschiedenen Orten vergleichen will, so kann man dies unter anderem dadurch tun, daß man den ganzen Zeitraum in lauter gleiche Zeiteinheiten einteilt, für jede Zeiteinheit den absoluten Betrag der in dieser Zeiteinheit erfolgenden Veränderung der Deklination feststellt und dann für den ganzen Zeitraum den Mittelwert aller dieser Beträge nimmt. Es ist nur der absolute Betrag berücksichtigt, wo es sich nur um den Grad, nicht um die Richtung der Veränderlichkeit handelt.

So wählte ich für den betrachteten 300jährigen Zeitraum ein Jahrzehnt als Zeiteinheit und nannte jenen Mittelwert der absoluten Deklinationsänderung in der Zeiteinheit die säkulare Beweglichkeit der Magnetnadel. Für diesen einfachen Begriff kann Herr Bauer keinen einwandfreien physikalischen Sinn finden.

3. Orientierung über die Verläßlichkeit. Herr Bauer bemängelt es, daß ich über die Verläßlichkeit des benutzten Beobachtungsmaterials nicht orientiert hätte. Ich habe allerdings in meiner zu Beginn als „Auszug" gekennzeichneten Mitteilung eine genauere Orientierung hierüber unterlassen; war doch dieselbe bereits von meinem Gewährsmann W. van Bemmelen, dessen Werk ich die Werte der säkularen Variation von 1600—1850 entnommen hatte, in so ausführlicher Weise dadurch gegeben, daß er sämtliche 5276 Originalbeobachtungen und alle die einzelnen Schritte bis zur Ableitung des Resultats, sowie seine Erfahrungen über die Genauigkeit des Materials darlegt. Herr Bauer würde der Wissenschaft einen großen Dienst erweisen, wenn er seinerseits den Wunsch nach besserer Orientierung über die Verläßlichkeit seiner Resultate voll befriedigen würde. Dies trifft besonders auch auf sein großartiges Unternehmen, die magnetische Vermessung des Weltmeers zu, wo Herr Bauer für zwei Elemente einseitig belastete Nadeln benutzt, deren Mittellage an Bord keineswegs identisch ist mit der Ruhelage bei fester Aufstellung[1]): die Mittellage wird beobachtet, aber allem Anschein nach wird sie als Ruhelage in Rechnung gestellt, ohne daß über die hierbei entstehenden Fehler Angaben gemacht würden. Zu einer näheren Begründung ist hier nicht der Ort.

4. Was meine „ganz willkürliche Definition der säkularen Variation" betrifft, so darf ich auf die erwähnte Arbeit in der Met. Zeitschrift verweisen. Herr Bauer wird danach vielleicht verstehen, warum ich „die Resultate anderer veröffentlichter, umfassenderer Arbeiten (worunter seine eigenen gemeint sind) nicht genügend berücksichtigt habe". Die anderen wesentlichen Punkte darf ich durch meine zweite verbessernde Mitteilung als erledigt ansehen.

1) Siehe die Entwicklung des Begriffs der „dynamischen Deviation" in Bd. V, Heft 2 der Dtsch. Südp.-Exp.: „Erdmagnetische Seebeobachtungen und anschließende Untersuchungen" vom Verfasser.

Wilhelmshaven, 1. August 1911.

(Eingegangen 14. August 1911.)

BESPRECHUNGEN.

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 10. umgearbeitete und vermehrte Auflage herausgegeben von L. Pfaundler. 4. Bd. 1. Abteil. Magnetismus und Elektrizität von W. Kaufmann und A. Coehn. gr. 8. XII u. 622 S. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1909. M. 13.—

Da die 9. Auflage des Bandes über Magnetismus und Elektrizität des Müller-Pouilletschen Lehrbuches im Jahre 1888 erschien, so erforderte die Neuherausgabe eine völlige Umarbeitung wegen der rapiden Ent-

wickelung dieses Gebietes in den letzten 20 Jahren, die sowohl die Maxwellsche Theorie wie die atomistische Theorie der Elektrizität umfaßt. Der vorliegende Halbband enthält die folgenden 7 Kapitel:

1. Grundtatsachen des Magnetismus, das Coulombsche Gesetz und seine Folgerungen.
2. Theorie des magnetischen Kraftflusses.
3. Grundtatsachen der Elektrostatik.
4. Theorie des elektrischen Feldes.
5. Der elektrische Strom.
6. Elektromagnetische Maßeinheiten. Gesetze von Ohm, Kirchhoff, Joule.
7. Elektrizitätsleitung und Elektrizitätserregung in Leitern zweiter Klasse (Elektrochemie).

Die Neubearbeitung ist mit außerordentlicher Sorgfalt und Exaktheit durchgeführt, die Darstellung ist klar und einfach, die entwickelten Gesetze werden durch anschauliche, größtenteils zu Demonstrationen geeigneten Versuche illustriert. Diese Versuche sind ausnahmslos vom Verfasser selbst durchgeführt, so daß die Anweisung zu denselben als ein sicherer Führer zu betrachten ist. Der Tradition des Werkes entsprechend ist die Anwendung der höheren Mathematik bei den theoretischen Ausführungen vermieden. Bei dem gegenwärtigen Stande des Schulunterrichts, in dem bereits teilweise die Grundlagen der Infinitesimalrechnung aufgenommen sind, ist dieser offenbar veraltete Standpunkt wohl kaum zu billigen. Die Leser, welche sich so eingehende Kenntnisse der Physik aneignen wollen, wie sie in diesem Werke tatsächlich geboten werden, werden schließlich doch nicht umhin können, sich etwas mit der Differential- und Integralrechnung zu beschäftigen; ebenso würde die Kürze und Durchsichtigkeit der Darstellung durch die Verwendung der höheren Analyse gewinnen. Doch ist zuzugeben, daß Herr W. Kaufmann, der hier selbst an die Tradition gebunden war und für eine spätere Auflage Befreiung davon erhofft, sich mit den so erforderlichen Kompromissen geschickt abgefunden hat. Sehr dankenswert ist die übersichtliche Beschreibung auch der modernsten experimentellen Hilfsmittel. Die Geschichte des Galvanismus ist etwas ausführlicher wiedergegeben; so interessant dies in mancher Hinsicht zweifellos ist, und so richtig der moderne Standpunkt auch wiedergegeben ist, so scheint doch dem Ref. den Voltaschen Fundamentalversuchen, wie dies allerdings in den meisten Lehrbüchern der Physik immer noch geschieht, ein etwas allzu breiter Raum eingeräumt zu sein.

Das 7. Kapitel (Elektrochemie), das in den Lehrbüchern der Physik leicht etwas stiefmütterlich behandelt wird, ist hier von einem speziellen Fachmanne, Herrn Professor Coehn, bearbeitet, der durch seine Arbeiten auf diesem Gebiete wohl bekannt ist. Der Autor gibt hier auf nicht ganz 100 Seiten eine vorzügliche, dem modernen Stande dieser Wissenschaft gerecht werdende Übersicht über das weite Gebiet der Elektrochemie, die in knapper Fassung einen reichen Inhalt bietet. Dies Kapitel ist ebenso wie die vorhergehenden von Professor Kaufmann durch zahlreiche, anschauliche Demonstrationsversuche und Apparatbeschreibungen erläutert.

Das vorliegende Buch gibt alles Wesentliche der hier behandelten Gebiete in großer Vollständigkeit wieder; bei der Willkür jeder Einteilung kann ein endgültiges Urteil in dieser Hinsicht natürlich erst nach Erscheinen des zweiten Halbbandes gefällt werden. Aber schon jetzt läßt sich sagen, daß die vorliegende Bearbeitung mit zu den besten Lehrbüchern der experimentellen Elektrizität und des Magnetismus gehören wird. Hoffentlich wird auch der zweite Halbband baldigst erscheinen. F. Krüger.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Böhmischen Technischen Hochschule Prag Dr. Cyrill Krauz für organische Chemie, der Privatdozent für organische Chemie an der Universität Bern Dr. Viktor Lampe in gleicher Eigenschaft an der Universität Krakau.

Ernannt: Der Lecturer of Physical Chemistry an der Universität Birmingham Dr. Alexander Findlay zum Professor für Chemie am University College of Wales in Aberystwyth, der Astronome adjoint am Observatorium von Paris Gaston Fajet zum Astronome an der Sternwarte von Nizza, der Privatdozent an der Universität Agram Dr. Stanko Hondl zum etatmäßigen a. o. Professor der Physik ebenda, der Professor für physikalische Chemie an der Universität Berkeley Dr. Frederick Gardner Cottrell zum Chefphysikochemiker für die westlichen Staaten beim Bureau of Mines in Washington, der Professor der Chemie an der Stanford University Dr. Edward Curtis Franklin zum Professor der Chemie am U. S. Public Health and Marine Hospital Service in Washington, die a. o. Professoren an der Technischen Hochschule Stockholm Pontus Hermann Henriques (darstellende Geometrie), Dr. Edvard Jäderin (Geodäsie), Dr. Per Konstantin af Bjerkén (allgemeine Physik), Carl Johan Fredrik Malcolm Lillichöök (Schiffsbaukunst) und Dr. Jakob Georg Petrén (Metallurgie und Hüttenkunde) zu ord. Professoren.

Verliehen: Dem Privatdozent für physikalische Chemie an der Universität Wien und für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule ebenda Dr. Emil Abel der Titel Professor.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Physik an der Universität Agram Dr. Vinko Dvořák (wird aber noch Vorlesungen halten).

Gestorben: Der ord. Professor der Agrikulturphysik und Bodenkunde an der Universität von Wisconsin in Madison Dr. Franklin H. King, der Professor der theoretischen Physik an der Universität Utrecht Dr. C. H. Wind, der Schriftsteller für mathematische Geographie und Astronomie Professor i. R. Dr. August Weiler in Mannheim, der ord. Professor der Chemie an der Sorbonne in Paris Dr. Louis Joseph Troost, der frühere Professor der Chemie an der Missouri University in Columbia Dr. Joh. P. Schweitzer.

Gesuche.

Gesucht zum baldigen Eintritt

junger Physiker

mit abgeschlossener Universitätsbildung für das Laboratorium einer großen optischen Anstalt Deutschlands. Jüngere Herren mit besonderem Interesse für optische Instrumente, oder solche, die schon optisch gearbeitet haben, wollen Bewerbungen mit Lebenslauf und Angabe der Gehaltsansprüche einreichen an den Verlag dieser Zeitschrift unter **S. H. # 357.**

Promovierter Physiker,

Assistent an Physikalischen Universitätsinstitut **sucht** Stellung in der Technik. Offerten unter **S. H. # 358** an die Redaktion dieses Blattes.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Danzig-Langfuhr. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.